

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

12.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年10月20日

出願番号  
Application Number: 特願2003-359326  
[ST. 10/C]: [JP2003-359326]

出願人  
Applicant(s): ハリマ化成株式会社

REC'D 09 DEC 2004

WIPO

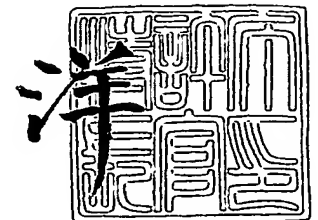
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P031225  
【提出日】 平成15年10月20日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C22F 1/621  
H05K 3/12

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハリマ化成株式会社 筑波研究所内  
【氏名】 伊藤 大輔

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハリマ化成株式会社 筑波研究所内  
【氏名】 上田 雅行

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハリマ化成株式会社 筑波研究所内  
【氏名】 畑 憲明

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハリマ化成株式会社 筑波研究所内  
【氏名】 松葉 頼重

【特許出願人】  
【識別番号】 000233860  
【氏名又は名称】 ハリマ化成株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100123788  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 宮崎 昭夫  
【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】  
【識別番号】 100088328  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】  
【識別番号】 100106297  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】  
【識別番号】 100106138  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 201087  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

乾燥粉末状の金属微粒子であって、

該金属微粒子自体の平均粒子径は、1～100 nmの範囲に選択され、

該金属微粒子表面は、かかる金属微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物1種以上により被覆されており、

前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上の被覆量は、前記金属微粒子100質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、5～35質量部の範囲に選択、調整されており、

前記被覆量の調整は、

予め、前記平均粒子径を、1～100 nmの範囲に選択する金属微粒子に対して、その表面に前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を接触させて、かかる金属微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合を介して、前記金属微粒子100質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、前記目標の被覆量を超える量を一旦被覆して、被覆層を形成した上で、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上が、有機溶媒一種以上からなる分散溶媒中に、該被覆層を形成してなる金属微粒子を分散してなる分散液としたものを原料とし、

前記分散液中に分散溶媒として含まれる前記有機溶媒一種を、減圧下、留去し、該分散液の濃縮を行い、

該濃縮処理を施した分散液に、前記被覆層を構成している窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を、室温において、該化合物一種以上が前記有機溶媒中における溶解度よりも高い溶解度を示す極性溶媒一種以上を添加して、余剰に含有される窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を、前記極性溶媒一種以上に溶解させ、その後、得られる分散液から、濾別により、余剰の窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上が除去され、被覆量の調整がなされた金属微粒子を、固相成分として分離し、

残余する前記極性溶媒一種以上を蒸散させ、乾燥する処理を施すことになされていることを特徴とする乾燥粉末状の金属微粒子。

**【請求項 2】**

前記金属微粒子自体は、金、銀、銅、白金、パラジウム、スズ、ニッケル、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、鉄、タングステンからなる金属種の群から選択される一種の金属からなる金属微粒子、または前記金属種の群から選択される二種以上の金属からなる合金金属微粒子である

ことを特徴とする請求項 1 に記載の乾燥粉末状の金属微粒子。

**【請求項 3】**

乾燥粉末状の酸化金属微粒子であって、

該酸化金属微粒子は、金属微粒子を核とし、その表面に金属酸化膜層を有する微粒子であり、

該表面に金属酸化膜層を有する微粒子自体の平均粒子径は、1～100 nmの範囲に選択され、

該酸化金属微粒子表面は、かかる酸化金属微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物1種以上により被覆されており、

前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上の被覆量は、前記酸化金属微粒子100質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、5～35質量部の範囲に選択、調整されており、

前記表面の金属酸化膜層の形成と、被覆量の調整は、

予め、該酸化金属微粒子に対応する、平均粒子径を1～100 nmの範囲に選択する金

属微粒子に対して、その表面に前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を接触させて、かかる金属微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合を介して、前記金属微粒子 100 質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、前記目標の被覆量を超える量を一旦被覆して、被覆層を形成した上で、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上が、有機溶媒一種以上からなる分散溶媒中に、該被覆層を形成してなる金属微粒子を分散してなる分散液に調製した出発原料において、

前記分散液の調製に際して、あるいは、その後、調製済みの分散液中において、前記金属微粒子の表面酸化に伴い、表面の金属酸化膜層の形成がなされた、前記被覆層を形成してなる酸化金属微粒子を分散してなる分散液を原料とし、

前記分散液中に分散溶媒として含まれる前記有機溶媒一種を、減圧下、留去し、該分散液の濃縮を行い、

該濃縮処理を施した分散液に、前記被覆層を構成している窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を、室温において、該化合物一種以上が前記有機溶媒中における溶解度よりも高い溶解度を示す極性溶媒一種以上を添加して、余剰に含有される窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を、前記極性溶媒一種以上に溶解させ、その後、得られる分散液から、濾別により、余剰の窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上が除去され、被覆量の調整がなされた酸化金属微粒子を、固相成分として分離し、

残余する前記極性溶媒一種以上を蒸散させ、乾燥する処理を施すことでなされていることを特徴とする乾燥粉末状の酸化金属微粒子。

#### 【請求項 4】

前記酸化金属微粒子に対応する金属微粒子自体は、金、銀、銅、白金、パラジウム、スズ、ニッケル、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、鉄、タングステンからなる金属種の群から選択される一種の金属からなる金属微粒子、または前記金属種の群から選択される二種以上の金属からなる合金金属微粒子である

ことを特徴とする請求項 2 に記載の乾燥粉末状の酸化金属微粒子。

#### 【請求項 5】

基板上に金属微粒子相互の焼結体層からなる、導電性の配線パターンを形成する方法であって、

前記焼結体層は、不活性気体雰囲気または還元性雰囲気下において、平均粒子径を 1 ~ 100 nm の範囲に選択される金属微粒子相互を接触させ、350℃を超えない温度に加熱処理することで焼結を行って得られる層であり、

基板上に、請求項 1 または 2 に記載される乾燥粉末状の金属微粒子を固体状のバインダー樹脂を介して乾式塗着し、前記配線パターン形状の金属微粒子塗布層を形成する工程、

前記加熱処理において、前記金属微粒子塗布層中に含まれる前記固体状のバインダー樹脂を軟化させ、同時に、前記金属微粒子塗布層中に含まれる金属微粒子に前記焼結処理を施す工程とを有し、

該焼成処理における加熱を施す際、該金属微粒子表面を被覆する窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物が、金属微粒子表面から解離し、軟化したバインダー樹脂中に溶出がなされて、金属微粒子相互の表面接触が達成され、該金属微粒子相互の焼結がなされる

ことを特徴とする導電性配線パターンの形成方法。

#### 【請求項 6】

前記乾燥粉末状の金属微粒子を固体状のバインダー樹脂を介して乾式塗着し、前記配線パターン形状の金属微粒子塗布層を形成する工程が、

核粒子として、前記請求項 1 または 2 に記載される乾燥粉末状の金属微粒子を、トナー用樹脂層として、前記固体状のバインダー樹脂を用いて作製されるトナー粒子を、電子写真方式の画像形成方法を利用して、基板上に前記配線パターン形状のトナー層として形成する手法で実施される

ことを特徴とする請求項5に記載の方法。

【請求項7】

基板上に金属微粒子相互の焼結体層からなる、導電性の配線パターンを形成する方法であって、

前記焼結体層は、還元性雰囲気下において、平均粒子径を1～100nmの範囲に選択される金属微粒子相互を接触させ、350℃を超えない温度に加熱処理することで焼結を行って得られる層であり、

基板上に、請求項3または4に記載される乾燥粉末状の酸化金属微粒子を固体状のバインダー樹脂を介して乾式塗着し、前記配線パターン形状の酸化金属微粒子塗布層を形成する工程、

前記加熱温度、還元性雰囲気下において、前記酸化金属微粒子塗布層中に含まれる酸化金属微粒子に対して、還元能を有する化合物の気体または蒸気を作用させ、該酸化金属微粒子の表面から還元処理を行い、対応する金属微粒子に変換するとともに、

同加熱処理において、前記酸化金属微粒子塗布層中に含まれる前記固体状のバインダー樹脂を軟化させ、同時に、前記還元処理で復される金属微粒子に前記焼結処理を施す工程とを有し、

該焼成処理における加熱を施す際、該酸化金属微粒子表面を被覆する窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物が、酸化金属微粒子表面から解離し、軟化したバインダー樹脂中に溶出がなされて、金属微粒子相互の表面接触が達成され、該金属微粒子相互の焼結がなされる

ことを特徴とする導電性配線パターンの形成方法。

【請求項8】

前記乾燥粉末状の酸化金属微粒子を固体状のバインダー樹脂を介して乾式塗着し、前記配線パターン形状の酸化金属微粒子塗布層を形成する工程が、

核粒子として、前記請求項3または4に記載される乾燥粉末状の酸化金属微粒子を、トナー用樹脂層として、前記固体状のバインダー樹脂を用いて作製されるトナー粒子を、電子写真方式の画像形成方法を利用して、基板上に前記配線パターン形状のトナー層として形成する手法で実施される

ことを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項9】

乾燥粉末状の金属微粒子を作製する方法であって、

該乾燥粉末状の金属微粒子は、

該金属微粒子自体の平均粒子径は、1～100nmの範囲に選択され、

該金属微粒子表面は、かかる金属微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物1種以上により被覆されており、

前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上の被覆量は、前記金属微粒子100質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、5～35質量部の範囲に選択、調整されており、

前記被覆量を調整する工程として、

予め、前記平均粒子径を、1～100nmの範囲に選択する金属微粒子に対して、その表面に前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を接触させて、かかる金属微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合を介して、前記金属微粒子100質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、前記目標の被覆量を超える量を一旦被覆して、被覆層を形成した上で、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上が、有機溶媒一種以上からなる分散溶媒中に、該被覆層を形成してなる金属微粒子を分散してなる分散液としたものを原料とし、

前記分散液中に分散溶媒として含まれる前記有機溶媒一種を、減圧下、留去し、該分散液の濃縮を行う工程、

該濃縮処理を施した分散液に、前記被覆層を構成している窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を、室温において、該化合物一種以上が前記有機溶媒中における溶解度よりも高い溶解度を示す極性溶媒一種以上を添加して、余剰に含有される窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を、前記極性溶媒一種以上に溶解させ、その後、得られる分散液から、濾別により、余剰の窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上が除去され、被覆量の調整がなされた金属微粒子を、固相成分として分離する工程、

残余する前記極性溶媒一種以上を蒸散させ、乾燥する処理を施す工程とを有する、ことを特徴とする乾燥粉末状の金属微粒子の作製方法。

【請求項 10】

前記金属微粒子自体は、金、銀、銅、白金、パラジウム、スズ、ニッケル、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、鉄、タングステンからなる金属種の群から選択される一種の金属からなる金属微粒子、または前記金属種の群から選択される二種以上の金属からなる合金金属微粒子である

ことを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

乾燥粉末状の酸化金属微粒子を作製する方法であって、

該酸化金属微粒子は、金属微粒子を核とし、その表面に金属酸化膜層を有する微粒子であり、

該表面に金属酸化膜層を有する微粒子自体の平均粒子径は、1～100 nm の範囲に選択され、

該酸化金属微粒子表面は、かかる酸化金属微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物 1 種以上により被覆されており、

前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上の被覆量は、前記酸化金属微粒子 100 質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、5～35 質量部の範囲に選択、調整されており、

前記表面の金属酸化膜層の形成と、被覆量の調整を行う工程は、

予め、該酸化金属微粒子に対応する、平均粒子径を 1～100 nm の範囲に選択する金属微粒子に対して、その表面に前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を接触させて、かかる金属微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合を介して、前記金属微粒子 100 質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、前記目標の被覆量を超える量を一旦被覆して、被覆層を形成した上で、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上が、有機溶媒一種以上からなる分散溶媒中に、該被覆層を形成してなる金属微粒子を分散してなる分散液に調製した出発原料において、

前記分散液の調製に際して、あるいは、その後、調製済みの分散液中において、前記金属微粒子の表面酸化に伴い、表面の金属酸化膜層の形成がなされた、前記被覆層を形成してなる酸化金属微粒子を分散してなる分散液を原料とし、

前記分散液中に分散溶媒として含まれる前記有機溶媒一種を、減圧下、留去し、該分散液の濃縮を行う工程、

該濃縮処理を施した分散液に、前記被覆層を構成している窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を、室温において、該化合物一種以上が前記有機溶媒中における溶解度よりも高い溶解度を示す極性溶媒一種以上を添加して、余剰に含有される窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を、前記極性溶媒一種以上に溶解させ、その後、得られる分散液から、濾別により、余剰の窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上が除去され、被覆量の調整がなされた酸化金属微粒子を、固相成分として分離する工程、

残余する前記極性溶媒一種以上を蒸散させ、乾燥する処理を施す工程とを有する、ことを特徴とする乾燥粉末状の酸化金属微粒子の作製方法。

## 【請求項 12】

前記酸化金属微粒子に対応する金属微粒子自体は、金、銀、銅、白金、パラジウム、スズ、ニッケル、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、鉄、タングステンからなる金属種の群から選択される一種の金属からなる金属微粒子、または前記金属種の群から選択される二種以上の金属からなる合金金属微粒子である  
ことを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 13】

基板上に金属微粒子相互の焼結体層からなる、導電性の配線パターンを形成する方法であって、

前記焼結体層は、不活性気体雰囲気または還元性雰囲気下において、平均粒子径を 1 ~ 100 nm の範囲に選択される金属微粒子相互を接触させ、350℃を超えない温度に加熱処理することで焼結を行って得られる層であり、

基板上に、請求項 1 または 2 に記載される乾燥粉末状の金属微粒子自体を乾式塗着し、前記配線パターン形状の金属微粒子塗布層を形成する工程、

前記加熱処理において、前記金属微粒子塗布層中に含まれる、該金属微粒子表面の被覆層を構成している窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を溶解させ、同時に、前記金属微粒子塗布層中に含まれる金属微粒子に前記焼結処理を施す工程とを有し、

該焼成処理における加熱を施す際、該金属微粒子表面を被覆する窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物が、金属微粒子表面から解離し、互いに熔融凝集状態で溶出されて、金属微粒子相互の表面接触が達成され、該金属微粒子相互の焼結がなされる  
ことを特徴とする導電性配線パターンの形成方法。

## 【請求項 14】

基板上に金属微粒子相互の焼結体層からなる、導電性の配線パターンを形成する方法であって、

前記焼結体層は、還元性雰囲気下において、平均粒子径を 1 ~ 100 nm の範囲に選択される金属微粒子相互を接触させ、350℃を超えない温度に加熱処理することで焼結を行って得られる層であり、

基板上に、請求項 3 または 4 に記載される乾燥粉末状の酸化金属微粒子自体を乾式塗着し、前記配線パターン形状の酸化金属微粒子塗布層を形成する工程、

前記加熱温度、還元性雰囲気下において、前記酸化金属微粒子塗布層中に含まれる酸化金属微粒子に対して、還元能を有する化合物の気体または蒸気を作用させ、該酸化金属微粒子の表面から還元処理を行い、対応する金属微粒子に変換するとともに、

同加熱処理において、前記酸化金属微粒子塗布層中に含まれる、該酸化金属微粒子表面の被覆層を構成している窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を溶解させ、同時に、前記還元処理で復される金属微粒子に前記焼結処理を施す工程とを有し、

該焼成処理における加熱を施す際、該酸化金属微粒子表面を被覆する窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物が、酸化金属微粒子表面から解離し、互いに熔融凝集状態で溶出されて、金属微粒子相互の表面接触が達成され、該金属微粒子相互の焼結がなされる  
ことを特徴とする導電性配線パターンの形成方法。

## 【請求項 15】

乾燥粉末状の金属微粒子であって、

該金属微粒子自体の平均粒子径は、1 ~ 100 nm の範囲に選択され、

該金属微粒子表面は、かかる金属微粒子に含まれる金属と金属塩を形成可能なカルボン酸一種以上により被覆されており、

前記カルボン酸一種以上の被覆量は、前記金属微粒子 100 質量部に対して、前記カルボン酸一種以上を総和として、5 ~ 35 質量部の範囲に選択、調整されており、

前記被覆量の調整は、



予め、前記平均粒子径を、1～100 nmの範囲に選択する金属微粒子に対して、その金属微粒子表面に含まれる金属と金属塩を形成可能なカルボン酸一種以上を接触させて、かかる金属微粒子に含まれる表面の金属原子とクーロン力的な相互作用により固定されるカルボン酸、または、金属陽イオン種とカルボン酸陰イオン種からなるカルボン酸塩として、被覆層を形成しているカルボン酸一種以上を、総和として、前記金属微粒子100質量部に対して、前記目標の被覆量を超える量を一旦被覆して、被覆層を形成した上で、有機溶媒一種以上からなる分散溶媒中に、該カルボン酸被覆層を形成してなる金属微粒子を含有する分散液としたものを原料とし、

前記分散液中に分散溶媒として含まれる前記有機溶媒一種を、減圧下、留去し、該分散液の濃縮を行い、

該濃縮処理を施した分散液に、前記被覆層を構成しているカルボン酸一種以上を、室温において、該カルボン酸一種以上が前記有機溶媒中における溶解度よりも高い溶解度を示す極性溶媒一種以上を添加して、余剰に含有されるカルボン酸一種以上を、前記極性溶媒一種以上に溶解させ、その後、得られる分散液から、濾別により、余剰のカルボン酸一種以上が除去され、被覆量の調整がなされた金属微粒子を、固相成分として分離し、

残余する前記極性溶媒一種以上を蒸散させ、乾燥する処理を施すことでなされていることを特徴とする乾燥粉末状の金属微粒子。

【請求項16】

乾燥粉末状の酸化金属微粒子であって、

該酸化金属微粒子は、金属微粒子を核とし、その表面に金属酸化膜層を有する微粒子であり、

該表面に金属酸化膜層を有する微粒子自体の平均粒子径は、1～100 nmの範囲に選択され、

該酸化金属微粒子表面は、かかる酸化金属微粒子に含まれる金属と金属塩を形成可能なカルボン酸一種以上により被覆されており、

前記カルボン酸一種以上の被覆量は、前記酸化金属微粒子100質量部に対して、前記カルボン酸一種以上を総和として、5～35質量部の範囲に選択、調整されており、

前記表面の金属酸化膜層の形成と、被覆量の調整は、

予め、該酸化金属微粒子に対応する、平均粒子径を1～100 nmの範囲に選択する金属微粒子に対して、その表面に前記カルボン酸一種以上を接触させて、かかる金属微粒子に含まれる表面の金属原子とクーロン力的な相互作用により固定されるカルボン酸、または、金属陽イオン種とカルボン酸陰イオン種からなるカルボン酸塩として、被覆層を形成しているカルボン酸一種以上を、総和として、前記金属微粒子100質量部に対して、前記目標の被覆量を超える量を一旦被覆して、被覆層を形成した上で、有機溶媒一種以上からなる分散溶媒中に、該カルボン酸被覆層を形成してなる金属微粒子を含有する分散液としたものを出発原料とし、

前記出発原料の調製に際して、あるいは、その後、調製済みの分散液中において、前記金属微粒子の表面酸化に伴い、表面の金属酸化膜層の形成がなされた、前記被覆層を形成してなる酸化金属微粒子を含有する分散液を原料とし、

前記分散液中に分散溶媒として含まれる前記有機溶媒一種を、減圧下、留去し、該分散液の濃縮を行い、

該濃縮処理を施した分散液に、前記被覆層を構成しているカルボン酸一種以上を、室温において、該カルボン酸一種以上が前記有機溶媒中における溶解度よりも高い溶解度を示す極性溶媒一種以上を添加して、余剰に含有されるカルボン酸一種以上を、前記極性溶媒一種以上に溶解させ、その後、得られる分散液から、濾別により、余剰のカルボン酸一種以上が除去され、被覆量の調整がなされた酸化金属微粒子を、固相成分として分離し、

残余する前記極性溶媒一種以上を蒸散させ、乾燥する処理を施すことでなされていることを特徴とする乾燥粉末状の酸化金属微粒子。



【書類名】明細書

【発明の名称】乾燥粉末状の金属微粒子ならびに金属酸化物微粒子とその用途

【技術分野】

【0001】

本発明は、乾燥粉末状態の金属微粒子ならびに酸化金属微粒子と、その調製方法、ならびに、前記粉末状の金属微粒子、または、粉末状の酸化金属微粒子を含む乾式印刷塗布層を利用して、該粉末状の金属酸化物微粒子を乾式還元して得られる金属微粒子あるいは粉末状の金属微粒子自体を利用して、低温焼結型の導電体層を形成する方法に関する。より具体的には、乾式印刷法、特に、電子写真印刷法を利用して、所望パターン形状の粉末状の金属微粒子、または、粉末状の酸化金属微粒子を含む乾式印刷塗布層を形成した上、粉末状の酸化金属微粒子を乾式還元して得られる金属微粒子あるいは粉末状の金属微粒子自体を利用して、低温焼結型の導電体層を形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

極めて粒子径の小さな金属微粒子、少なくとも、平均粒子径が100nm以下である金属微粒子の製造方法の一つとして、特開平3-34211号公報には、ガス中蒸発法を用いて調製される10nm以下の金属微粒子を、分散溶媒中にコロイド状に分散した分散液とその製造方法が開示されている。また、特開平11-319538号公報などには、還元剤にアミン化合物を用いる還元析出法を利用して、平均粒子径が数nm～数10nm程度の金属微粒子を湿式で作製し、コロイド状に分散したものとその製造方法が開示されている。この特開平11-319538号公報などに開示される、湿式法で作製される平均粒子径数nm～数10nm程度の金属微粒子（金属ナノ粒子）は、コロイド状態を維持するためにその表面が高分子樹脂などで被覆されているものである。

【0003】

一般に平均粒子径数nm～数10nm程度の金属微粒子は、その融点よりも格段に低い温度（例えば、銀であれば、清浄な表面を有する微粒子（ナノ粒子）では200℃以下においても）で焼結することが知られている。これは、金属の微粒子（ナノ粒子）においては、十分にその粒子径を小さくすると、粒子表面に存在するエネルギー状態の高い原子の全体に占める割合が大きくなり、金属原子の表面拡散が無視し得ないほど大きくなる結果、この表面拡散に起因して、粒子相互の界面の延伸がなされ焼結が行われるためである。

【0004】

平均粒子径数nm～数10nm程度の金属微粒子は直接表面を接触させると、相互に融着を生じて、微粒子が集塊して、分散溶媒中における均一な分散性を失う。そのため、金属微粒子表面をアルキルアミンなどで均一に被覆し、表面被覆分子層を備えた状態として、高い分散性を示す金属微粒子としている。

【0005】

一方、近年の電子機器関連分野において、利用される配線基板上の配線パターンの微細化が進んでいる。また、種々の電極パターン部の形成に利用される金属薄膜層に関しても、極薄い膜厚の金属薄膜層の活用が進められている。例えば、スクリーン印刷法を利用して、微細配線形成や薄膜形成を達成する際、超ファインなパターン描画、あるいは極薄い膜厚の薄膜塗布層形成に、極めて粒子径の小さな金属微粒子分散液の応用が図られている。現時点において、前記の用途に応用可能な、金および銀の微粒子分散液が既に商品化されている。

【0006】

具体的には、金属微粒子分散液を利用して、超ファインな配線パターンを形成する方法については、例えば、金微粒子あるいは銀微粒子を用いる際には、既に方法論が確立されている。具体的には、金微粒子あるいは銀微粒子を含む、超ファイン印刷用分散液を利用した極めて微細な回路パターンの描画と、その後、金属微粒子相互の焼結を施すことにより、得られる焼結体型配線層において、配線幅および配線間スペースが5～50μm、体積固有抵抗率が $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の配線形成が可能となっている。

## 【0007】

加えて、配線幅および配線間スペースが狭くなっていくにつれ、エレクトロマイグレーションに起因する断線が新たな問題として浮上している。特に、段差を有するステップ部に形成される微細な配線膜厚、配線幅で形成される部分では、そのステップ・エッジ分における、配線膜厚は、他の領域より薄くなり易く、電流密度が局所的に上昇し、エレクトロマイグレーションに起因する断線の発生頻度が高くなっている。このエレクトロマイグレーション現象に起因する断線を回避する上では、銅系配線の利用が有力であり、例えば、一層の高集積化に伴い、半導体素子上の配線パターンへの銅系材料の利用も広く検討されている。

【特許文献1】特開平3-34211号公報

【特許文献2】特開平11-319538号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

従来、金属微粒子を焼成処理して得られる導電体層を利用する微細パターン配線層の形成、あるいは、極膜厚の薄い導電体薄膜層の形成においては、分散溶媒中に金属微粒子を均一に分散した金属微粒子の分散液やペーストを利用して、目的とする微細なパターン、薄膜形状の塗布膜層を描画する手法が利用されている。この金属微粒子の分散液やペーストを利用して、描画された塗布膜層に対して、分散溶媒の蒸散を図る乾燥処理と、溶媒の蒸散に伴い、金属微粒子相互が緻密な接触をとる状態とした後、加熱処理を施すことで、金属微粒子相互が焼成して、極めて緻密な焼結体型の導電体層を作製していた。

## 【0009】

また、金属微粒子に代えて、かかる金属微粒子の表面に酸化被膜層が形成されている、酸化金属微粒子を、分散溶媒中に均一に分散した酸化金属微粒子の分散液やペーストを利用して、目的とする微細なパターン、薄膜形状の塗布膜層を描画し、描画された塗布膜層中に含まれる酸化金属微粒子に還元剤を作用させて還元処理を施し、金属微粒子に復するとともに、該金属微粒子相互が緻密な接触をとる状態とした後、加熱処理を施すことで、金属微粒子相互が焼成して、極めて緻密な焼結体型の導電体層を作製する手法も提案されている。

## 【0010】

これら金属微粒子の分散液やペースト、あるいは、酸化金属微粒子分散液やペーストを利用する湿式の描画手法は、有用な手法ではあるが、更に広い範囲において、金属微粒子を焼成処理して得られる導電体層、あるいは、酸化金属微粒子に還元剤を作用させて、還元処理して、一旦金属微粒子に復し、該金属微粒子を焼成処理して得られる導電体層の利用を図る上では、別種の描画手法への適用も望まれている。具体的には、同一の描画パターンを多数反復している形成する目的では、高い繰り返し描画性能を有する乾式印刷方法である、電子写真方式の描画法への応用が望まれている。

## 【0011】

本発明は前記の課題を解決するものであり、本発明の目的は、乾式印刷方法である、電子写真方式の描画法を利用して、プリント基板用基材表面に、粉末状の金属微粒子あるいは酸化金属微粒子を含むトナー粒子状の微細粒子塗布層を所望のパターンに形成し、該乾式塗布層中の酸化金属微粒子に還元処理を施して得られる金属微粒子、あるいは、トナー粒子状の微細粒子中に含まれている金属微粒子自体を利用して、加熱処理を施すことで、金属微粒子相互が焼成して、極めて緻密な焼結体型の導電体層を作製する方法を提供することにある。加えて、本発明の目的には、前記乾式印刷方法である、電子写真方式の描画法を利用した、粉末状の金属微粒子あるいは酸化金属微粒子を含むトナー粒子状の微細粒子塗布層を形成する際、その粉末状の金属微粒子あるいは酸化金属微粒子を含むトナー粒子状の微細粒子の調製に適する、乾燥粉末状の金属微粒子あるいは酸化金属微粒子、ならびにその調製方法の提供も含まれる。

【課題を解決するための手段】

## 【0012】

これまでも、ナノスケールの金属微粒子を含む分散液は多く開発され、分散溶媒中においては、長期間にわたり、良好な分散状態を維持する手法は、幾つか存在している。但し、これら分散液から、分散溶媒を留去、蒸散させて、乾燥粉末状の金属微粒子として、回収、分離する試みがなされているが、分散液中における分散性を維持、向上する目的に使用される分散剤が不必要に残留し、凝集した塊状となり易いものであった。あるいは、一旦は、乾燥粉末状の金属微粒子として、回収されるものの、隣接するナノスケールの金属微粒子相互は、直接金属面を接触して、融着を生じやすいなど、長期保存安定性に改善すべき点を残していた。

## 【0013】

一方、全体が金属酸化物で構成されている微粒子は、室温付近では、互いに凝集を起こす性質はなく、乾燥粉末状の微細な金属酸化物粒子は比較的容易に作製される。例えば、ナノスケールの乾燥粉末状の金属酸化物微粒子（ナノ粒子）を利用し、還元処理して、金属微粒子とすれば、比較的低温の焼成処理によって、焼結体型の導電体層の作製は可能ではあるものの、例えば、水素気流中において、金属酸化物微粒子を金属微粒子へと熱的に還元するには、800℃程度の加熱処理が必要であった。

## 【0014】

本発明者らは、前記の問題点について、種々の観点から検討を加え、この改善方法を研究した。その結果、ガス中蒸発法を用いて調製される、平均粒子径が1~100nmの金属微粒子を分散溶媒中に均一に分散する手段として、金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物を被覆層として用いている。その際、この被覆層は、分散溶媒が無い状態でも、安定に維持でき、隣接するナノスケールの金属微粒子相互が、直接金属面を接触して、融着を起こすことを有効に抑制できること、一方、不必要に多くの被覆剤を含む分散液においては、分散溶媒を蒸散させると、余剰の被覆剤が個々の微粒子の分離を妨げる結果、凝集した塊状となる要因であることを見出した。更に検討を進めたところ、前記金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物は、金属表面に配位的な結合をしていない場合、例えば、アルキルアミンのように、極性溶媒に溶解させて、不要な被覆剤のみを選択的に除去することが可能であることを想到した。この極性溶媒を利用する洗浄操作により、不要な被覆剤のみを選択的に除去したのち、適量の被覆剤層を有する金属微粒子を濾別し、残余する極性溶媒を蒸散させると、適量の被覆剤層を有する金属微粒子が乾燥粉末として回収できることを、本発明者らは確認した。

## 【0015】

加えて、分散液中において、前記被覆剤層を有する金属微粒子に対して、表面酸化膜を形成させることも可能であり、また、得られる表面に金属酸化物被膜を有する金属微粒子は、前記被覆剤層を保持した状態とでき、それ以上に、金属酸化物被膜の膜厚が急速に増すことを抑制できることも見出した。すなわち、金属微粒子の表面には、比較的膜厚の薄い金属酸化物被膜が形成され、その表面に、前記被覆剤層を保持した状態の酸化金属微粒子となることが判明した。この被覆剤層を保持した状態の酸化金属微粒子についても、極性溶媒を利用する洗浄操作により、不要な被覆剤のみを選択的に除去したのち、適量の被覆剤層を有する酸化金属微粒子を濾別し、残余する極性溶媒を蒸散させると、適量の被覆剤層を有する酸化金属微粒子が乾燥粉末として回収できることを、本発明者らは確認した。

## 【0016】

更には、得られる適量の被覆剤層を有する金属微粒子の乾燥粉末は、不活性気体雰囲気中で、低温で加熱処理し、表面の被覆剤層を解離させ、金属面が互いに接触可能とすると、低温の焼成処理によって、焼結体型の導電体層の作製が可能であること、また、適量の被覆剤層を有する酸化金属微粒子の乾燥粉末に対して、還元性気体または蒸気による還元

処理を施すことで、表面の金属酸化物被膜を還元でき、得られる金属微粒子は、低温の焼成処理によって、焼結体型の導電体層の作製が可能であることを確認した。さらには、これらの低温加熱処理は、いずれも、平均粒子径が1~100 nmの微粒子では、350℃以下の低温条件で行うことが可能であること、また、適量の被覆剤層を有する金属微粒子の乾燥粉末は、例えば、トナー用の固体状のバインダー樹脂を利用して、乾式印刷法によって、基板上に緻密な塗着層を形成することができ、その状態で、前記の低温加熱処理を実施すると、乾式印刷法を利用して、金属微粒子の焼結体型の導電体層を形成することが可能であることを、本発明者らは見出し、これら一連の知見に基づき、本発明を完成するに至った。

#### 【0017】

すなわち、本発明にかかる金属微粒子は、

乾燥粉末状の金属微粒子であって、

該金属微粒子自体の平均粒子径は、1~100 nmの範囲に選択され、

該金属微粒子表面は、かかる金属微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物1種以上により被覆されており、

前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上の被覆量は、前記金属微粒子100質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、5~35質量部の範囲に選択、調整されており、

前記被覆量の調整は、

予め、前記平均粒子径を、1~100 nmの範囲に選択する金属微粒子に対して、その表面に前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を接触させて、かかる金属微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合を介して、前記金属微粒子100質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、前記目標の被覆量を超える量を一旦被覆して、被覆層を形成した上で、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上が、有機溶媒一種以上からなる分散溶媒中に、該被覆層を形成してなる金属微粒子を分散してなる分散液としたものを原料とし、

前記分散液中に分散溶媒として含まれる前記有機溶媒一種を、減圧下、留去し、該分散液の濃縮を行い、

該濃縮処理を施した分散液に、前記被覆層を構成している窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を、室温において、該化合物一種以上が前記有機溶媒中における溶解度よりも高い溶解度を示す極性溶媒一種以上を添加して、余剰に含有される窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を、前記極性溶媒一種以上に溶解させ、その後、得られる分散液から、濾別により、余剰の窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上が除去され、被覆量の調整がなされた金属微粒子を、固相成分として分離し、

残余する前記極性溶媒一種以上を蒸散させ、乾燥する処理を施すことでなされていることを特徴とする乾燥粉末状の金属微粒子である。なかでも、前記金属微粒子自体は、金、銀、銅、白金、パラジウム、スズ、ニッケル、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、鉄、タングステンからなる金属種の群から選択される一種の金属からなる金属微粒子、または前記金属種の群から選択される二種以上の金属からなる合金金属微粒子である乾燥粉末状の金属微粒子が、本発明が目標とする焼結体型導電層への利用には好適である。

#### 【0018】

また、本発明にかかる酸化金属微粒子は、

乾燥粉末状の酸化金属微粒子であって、

該酸化金属微粒子は、金属微粒子を核とし、その表面に金属酸化膜層を有する微粒子であり、

該表面に金属酸化膜層を有する微粒子自体の平均粒子径は、1~100 nmの範囲に選択され、

該酸化金属微粒子表面は、かかる酸化金属微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物 1 種以上により被覆されており、

前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上の被覆量は、前記酸化金属微粒子 100 質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、5～35 質量部の範囲に選択、調整されており、

前記表面の金属酸化膜層の形成と、被覆量の調整は、

予め、該酸化金属微粒子に対応する、平均粒子径を 1～100 nm の範囲に選択する金属微粒子に対して、その表面に前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を接触させて、かかる金属微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合を介して、前記金属微粒子 100 質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、前記目標の被覆量を超える量を一旦被覆して、被覆層を形成した上で、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上が、有機溶媒一種以上からなる分散溶媒中に、該被覆層を形成してなる金属微粒子を分散してなる分散液に調製した出発原料において、

前記分散液の調製に際して、あるいは、その後、調製済みの分散液中において、前記金属微粒子の表面酸化に伴い、表面の金属酸化膜層の形成がなされた、前記被覆層を形成してなる酸化金属微粒子を分散してなる分散液を原料とし、

前記分散液中に分散溶媒として含まれる前記有機溶媒一種を、減圧下、留去し、該分散液の濃縮を行い、

該濃縮処理を施した分散液に、前記被覆層を構成している窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を、室温において、該化合物一種以上が前記有機溶媒中における溶解度よりも高い溶解度を示す極性溶媒一種以上を添加して、余剰に含有される窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を、前記極性溶媒一種以上に溶解させ、その後、得られる分散液から、濾別により、余剰の窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上が除去され、被覆量の調整がなされた酸化金属微粒子を、固相成分として分離し、

残余する前記極性溶媒一種以上を蒸散させ、乾燥する処理を施すことでなされていることを特徴とする乾燥粉末状の酸化金属微粒子である。なかでも、前記酸化金属微粒子に対応する金属微粒子自体は、金、銀、銅、白金、パラジウム、スズ、ニッケル、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、鉄、タングステンからなる金属種の群から選択される一種の金属からなる金属微粒子、または前記金属種の群から選択される二種以上の金属からなる合金金属微粒子である、乾燥粉末状の酸化金属微粒子が、本発明が目標とする焼結体型導電層への利用には好適である。

#### 【0019】

加えて、本発明は、上述する乾燥粉末状の金属微粒子を利用することで、乾式印刷法によって、基板上に乾燥粉末状の金属微粒子の塗着層を形成し、金属微粒子相互の焼結体層とする方法をも提供し、

すなわち、本発明にかかる導電性配線パターンの形成方法の一つは、

基板上に金属微粒子相互の焼結体層からなる、導電性の配線パターンを形成する方法であって、

前記焼結体層は、不活性気体雰囲気または還元性雰囲気下において、平均粒子径を 1～100 nm の範囲に選択される金属微粒子相互を接触させ、350℃を超えない温度に加熱処理することで焼結を行って得られる層であり、

基板上に、請求項 1 または 2 に記載される乾燥粉末状の金属微粒子を固体状のバインダー樹脂を介して乾式塗着し、前記配線パターン形状の金属微粒子塗布層を形成する工程、

前記加熱処理において、前記金属微粒子塗布層中に含まれる前記固体状のバインダー樹脂を軟化させ、同時に、前記金属微粒子塗布層中に含まれる金属微粒子に前記焼結処理を施す工程とを有し、

該焼成処理における加熱を施す際、該金属微粒子表面を被覆する窒素、酸素、イオウ原



子を含む基を有する化合物が、金属微粒子表面から解離し、軟化したバインダー樹脂中に溶出がなされて、金属微粒子相互の表面接触が達成され、該金属微粒子相互の焼結がなされる

ことを特徴とする導電性配線パターンの形成方法である。

#### 【0020】

特に、本発明にかかる乾燥粉末状の金属微粒子を利用する、この導電性配線パターンの形成方法では、

前記乾燥粉末状の金属微粒子を固体状のバインダー樹脂を介して乾式塗着し、前記配線パターン形状の金属微粒子塗布層を形成する工程が、

核粒子として、上述する本発明にかかる乾燥粉末状の金属微粒子を、トナー用樹脂層として、前記固体状のバインダー樹脂を用いて作製されるトナー粒子を、電子写真方式の画像形成方法を利用して、基板上に前記配線パターン形状のトナー層として形成する手法で実施されることが好ましい。

#### 【0021】

同じく、本発明は、上述する乾燥粉末状の酸化金属微粒子を利用することで、乾式印刷法によって、基板上に乾燥粉末状の金属微粒子の塗着層を形成し、金属微粒子相互の焼結体層とする方法をも提供し、

すなわち、本発明にかかる導電性配線パターン形成方法の他の一つは、

基板上に金属微粒子相互の焼結体層からなる、導電性の配線パターンを形成する方法であって、

前記焼結体層は、還元性雰囲気下において、平均粒子径を1～100nmの範囲に選択される金属微粒子相互を接触させ、350℃を超えない温度に加熱処理することで焼結を行って得られる層であり、

基板上に、請求項3または4に記載される乾燥粉末状の酸化金属微粒子を固体状のバインダー樹脂を介して乾式塗着し、前記配線パターン形状の酸化金属微粒子塗布層を形成する工程、

前記加熱温度、還元性雰囲気下において、前記酸化金属微粒子塗布層中に含まれる酸化金属微粒子に対して、還元能を有する化合物の気体または蒸気を作用させ、該酸化金属微粒子の表面から還元処理を行い、対応する金属微粒子に変換するとともに、

同加熱処理において、前記酸化金属微粒子塗布層中に含まれる前記固体状のバインダー樹脂を軟化させ、同時に、前記還元処理で復される金属微粒子に前記焼結処理を施す工程とを有し、

該焼成処理における加熱を施す際、該酸化金属微粒子表面を被覆する窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物が、酸化金属微粒子表面から解離し、軟化したバインダー樹脂中に溶出がなされて、金属微粒子相互の表面接触が達成され、該金属微粒子相互の焼結がなされる

ことを特徴とする導電性配線パターンの形成方法である。

#### 【0022】

特に、本発明にかかる乾燥粉末状の酸化金属微粒子を利用する、この導電性配線パターンの形成方法では、

前記乾燥粉末状の酸化金属微粒子を固体状のバインダー樹脂を介して乾式塗着し、前記配線パターン形状の酸化金属微粒子塗布層を形成する工程が、

核粒子として、前記請求項3または4に記載される乾燥粉末状の酸化金属微粒子を、トナー用樹脂層として、前記固体状のバインダー樹脂を用いて作製されるトナー粒子を、電子写真方式の画像形成方法を利用して、基板上に前記配線パターン形状のトナー層として形成する手法で実施されることが好ましい。

#### 【0023】

また、その際、前記酸化金属微粒子の還元処理において、還元剤として利用される、還元能を有する化合物は、

酸化によって、オキシ基(=O)またはホルミル基(-CHO)へと変換可能な炭素原子

上のヒドロキシ基 (C-OH) を有する有機化合物、あるいは、それらの二種以上を混合したものであることが好ましい。あるいは、前記酸化金属微粒子の還元処理において、還元剤として利用される、還元能を有する化合物は、アルコール性ヒドロキシ基を有する有機化合物、あるいは、それらの二種以上を混合したものであることが好ましい。なかでも、前記酸化金属微粒子の還元処理において、還元剤として利用される、還元能を有する化合物は、二以上のヒドロキシ基を有する有機化合物、あるいは、それらの二種以上を混合したものであることがより好ましい。この形態において、前記酸化金属微粒子の還元処理において、還元剤として利用される、還元能を有する化合物として、グリセリン (1, 2, 3-プロパントリオール)、エチレングリコール (1, 2-エタングリコール)、プロピレングリコール (1, 2-プロパンジオール)、1, 3-プロパンジオールのいずれかを選択すると、より好ましい形態となる。

#### 【0024】

なお、本発明にかかる金属微粒子を調製する方法は、

乾燥粉末状の金属微粒子を作製する方法であって、

該乾燥粉末状の金属微粒子は、

該金属微粒子自体の平均粒子径は、1~100nmの範囲に選択され、

該金属微粒子表面は、かかる金属微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物1種以上により被覆されており、

前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上の被覆量は、前記金属微粒子100質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、5~35質量部の範囲に選択、調整されており、

前記被覆量を調整する工程として、

予め、前記平均粒子径を、1~100nmの範囲に選択する金属微粒子に対して、その表面に前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を接触させて、かかる金属微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合を介して、前記金属微粒子100質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、前記目標の被覆量を超える量を一旦被覆して、被覆層を形成した上で、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上が、有機溶媒一種以上からなる分散溶媒中に、該被覆層を形成してなる金属微粒子を分散してなる分散液としたものを原料とし、

前記分散液中に分散溶媒として含まれる前記有機溶媒一種を、減圧下、留去し、該分散液の濃縮を行う工程、

該濃縮処理を施した分散液に、前記被覆層を構成している窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を、室温において、該化合物一種以上が前記有機溶媒中における溶解度よりも高い溶解度を示す極性溶媒一種以上を添加して、余剰に含有される窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を、前記極性溶媒一種以上に溶解させ、その後、得られる分散液から、濾別により、余剰の窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上が除去され、被覆量の調整がなされた金属微粒子を、固相成分として分離する工程、

残余する前記極性溶媒一種以上を蒸散させ、乾燥する処理を施す工程とを有する、ことを特徴とする乾燥粉末状の金属微粒子の作製方法である。この方法は、前記金属微粒子自体は、金、銀、銅、白金、パラジウム、スズ、ニッケル、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、鉄、タングステンからなる金属種の群から選択される一種の金属からなる金属微粒子、または前記金属種の群から選択される二種以上の金属からなる合金金属微粒子である際に、有用な作製方法である。

#### 【0025】

さらには、本発明にかかる酸化金属微粒子を調製する方法は、

乾燥粉末状の酸化金属微粒子を作製する方法であって、



該酸化金属微粒子は、金属微粒子を核とし、その表面に金属酸化膜層を有する微粒子であり、

該表面に金属酸化膜層を有する微粒子自体の平均粒子径は、1～100 nmの範囲に選択され、

該酸化金属微粒子表面は、かかる酸化金属微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物1種以上により被覆されており、

前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上の被覆量は、前記酸化金属微粒子100質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、5～35質量部の範囲に選択、調整されており、

前記表面の金属酸化膜層の形成と、被覆量の調整を行う工程は、

予め、該酸化金属微粒子に対応する、平均粒子径を1～100 nmの範囲に選択する金属微粒子に対して、その表面に前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を接触させて、かかる金属微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合を介して、前記金属微粒子100質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、前記目標の被覆量を超える量を一旦被覆して、被覆層を形成した上で、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上が、有機溶媒一種以上からなる分散溶媒中に、該被覆層を形成してなる金属微粒子を分散してなる分散液に調製した出発原料において、

前記分散液の調製に際して、あるいは、その後、調製済みの分散液中において、前記金属微粒子の表面酸化に伴い、表面の金属酸化膜層の形成がなされた、前記被覆層を形成してなる酸化金属微粒子を分散してなる分散液を原料とし、

前記分散液中に分散溶媒として含まれる前記有機溶媒一種を、減圧下、留去し、該分散液の濃縮を行う工程、

該濃縮処理を施した分散液に、前記被覆層を構成している窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を、室温において、該化合物一種以上が前記有機溶媒中における溶解度よりも高い溶解度を示す極性溶媒一種以上を添加して、余剰に含有される窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を、前記極性溶媒一種以上に溶解させ、その後、得られる分散液から、濾別により、余剰の窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上が除去され、被覆量の調整がなされた酸化金属微粒子を、固相成分として分離する工程、

残余する前記極性溶媒一種以上を蒸散させ、乾燥する処理を施す工程とを有する、ことを特徴とする乾燥粉末状の酸化金属微粒子の作製方法である。この方法は、例えば、前記酸化金属微粒子に対応する金属微粒子自体は、金、銀、銅、白金、パラジウム、スズ、ニッケル、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、鉄、タングステンからなる金属種の群から選択される一種の金属からなる金属微粒子、または前記金属種の群から選択される二種以上の金属からなる合金金属微粒子である場合に、好適に利用可能である。

#### 【0026】

加えて、本発明にかかる導電性配線パターンの形成方法の他の一形態は、

基板上に金属微粒子相互の焼結体層からなる、導電性の配線パターンを形成する方法であって、

前記焼結体層は、不活性気体雰囲気または還元性雰囲気下において、平均粒子径を1～100 nmの範囲に選択される金属微粒子相互を接触させ、350℃を超えない温度に加熱処理することで焼結を行って得られる層であり、

基板上に、請求項1または2に記載される乾燥粉末状の金属微粒子自体を乾式塗着し、前記配線パターン形状の金属微粒子塗布層を形成する工程、

前記加熱処理において、前記金属微粒子塗布層中に含まれる、該金属微粒子表面の被覆層を構成している窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を溶解させ、同時に、前記金属微粒子塗布層中に含まれる金属微粒子に前記焼結処理を施す工程とを有し、

該焼成処理における加熱を施す際、該金属微粒子表面を被覆する窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物が、金属微粒子表面から解離し、互いに熔融凝集状態で溶出されて、金属微粒子相互の表面接触が達成され、該金属微粒子相互の焼結がなされることを特徴とする導電性配線パターンの形成方法である。

#### 【0027】

あるいは、本発明にかかる導電性配線パターンの形成方法の更なる他の一形態は、基板上に金属微粒子相互の焼結体層からなる、導電性の配線パターンを形成する方法であって、

前記焼結体層は、還元性雰囲気下において、平均粒子径を1～100nmの範囲に選択される金属微粒子相互を接触させ、350℃を超えない温度に加熱処理することで焼結を行って得られる層であり、

基板上に、請求項3または4に記載される乾燥粉末状の酸化金属微粒子自体を乾式塗着し、前記配線パターン形状の酸化金属微粒子塗布層を形成する工程、

前記加熱温度、還元性雰囲気下において、前記酸化金属微粒子塗布層中に含まれる酸化金属微粒子に対して、還元能を有する化合物の気体または蒸気作用させ、該酸化金属微粒子の表面から還元処理を行い、対応する金属微粒子に変換するとともに、

同加熱処理において、前記酸化金属微粒子塗布層中に含まれる、該酸化金属微粒子表面の被覆層を構成している窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を溶融させ、同時に、前記還元処理で復される金属微粒子に前記焼結処理を施す工程とを有し、

該焼成処理における加熱を施す際、該酸化金属微粒子表面を被覆する窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物が、酸化金属微粒子表面から解離し、互いに熔融凝集状態で溶出されて、金属微粒子相互の表面接触が達成され、該金属微粒子相互の焼結がなされる

ことを特徴とする導電性配線パターンの形成方法である。

#### 【0028】

一方、本発明にかかる金属微粒子の別の形態は、

乾燥粉末状の金属微粒子であって、

該金属微粒子自体の平均粒子径は、1～100nmの範囲に選択され、

該金属微粒子表面は、かかる金属微粒子に含まれる金属と金属塩を形成可能なカルボン酸一種以上により被覆されており、

前記カルボン酸一種以上の被覆量は、前記金属微粒子100質量部に対して、前記カルボン酸一種以上を総和として、5～35質量部の範囲に選択、調整されており、

前記被覆量の調整は、

予め、前記平均粒子径を、1～100nmの範囲に選択する金属微粒子に対して、その金属微粒子表面に含まれる金属と金属塩を形成可能なカルボン酸一種以上を接触させて、かかる金属微粒子に含まれる表面の金属原子とクーロン力的な相互作用により固定されるカルボン酸、または、金属陽イオン種とカルボン酸陰イオン種からなるカルボン酸塩として、被覆層を形成しているカルボン酸一種以上を、総和として、前記金属微粒子100質量部に対して、前記目標の被覆量を超える量を一旦被覆して、被覆層を形成した上で、有機溶媒一種以上からなる分散溶媒中に、該カルボン酸被覆層を形成してなる金属微粒子を含有する分散液としたものを原料とし、

前記分散液中に分散溶媒として含まれる前記有機溶媒一種を、減圧下、留去し、該分散液の濃縮を行い、

該濃縮処理を施した分散液に、前記被覆層を構成しているカルボン酸一種以上を、室温において、該カルボン酸一種以上が前記有機溶媒中における溶解度よりも高い溶解度を示す極性溶媒一種以上を添加して、余剰に含有されるカルボン酸一種以上を、前記極性溶媒一種以上に溶解させ、その後、得られる分散液から、濾別により、余剰のカルボン酸一種以上が除去され、被覆量の調整がなされた金属微粒子を、固相成分として分離し、

残余する前記極性溶媒一種以上を蒸散させ、乾燥する処理を施すことでなされている

ことを特徴とする乾燥粉末状の金属微粒子である。

【0029】

また、本発明にかかる酸化金属微粒子の別の形態は、

乾燥粉末状の酸化金属微粒子であって、

該酸化金属微粒子は、金属微粒子を核とし、その表面に金属酸化膜層を有する微粒子であり、

該表面に金属酸化膜層を有する微粒子自体の平均粒子径は、1～100nmの範囲に選択され、

該酸化金属微粒子表面は、かかる酸化金属微粒子に含まれる金属と金属塩を形成可能なカルボン酸一種以上により被覆されており、

前記カルボン酸一種以上の被覆量は、前記酸化金属微粒子100質量部に対して、前記カルボン酸一種以上を総和として、5～35質量部の範囲に選択、調整されており、

前記表面の金属酸化膜層の形成と、被覆量の調整は、

予め、該酸化金属微粒子に対応する、平均粒子径を1～100nmの範囲に選択する金属微粒子に対して、その表面に前記カルボン酸一種以上を接触させて、かかる金属微粒子に含まれる表面の金属原子とクーロン力的な相互作用により固定されるカルボン酸、または、金属陽イオン種とカルボン酸陰イオン種からなるカルボン酸塩として、被覆層を形成しているカルボン酸一種以上を、総和として、前記金属微粒子100質量部に対して、前記目標の被覆量を超える量を一旦被覆して、被覆層を形成した上で、有機溶媒一種以上からなる分散溶媒中に、該カルボン酸被覆層を形成してなる金属微粒子を含有する分散液としたものを出発原料とし、

前記出発原料の調製に際して、あるいは、その後、調製済みの分散液中において、前記金属微粒子の表面酸化に伴い、表面の金属酸化膜層の形成がなされた、前記被覆層を形成してなる酸化金属微粒子を含有する分散液を原料とし、

前記分散液中に分散溶媒として含まれる前記有機溶媒一種を、減圧下、留去し、該分散液の濃縮を行い、

該濃縮処理を施した分散液に、前記被覆層を構成しているカルボン酸一種以上を、室温において、該カルボン酸一種以上が前記有機溶媒中における溶解度よりも高い溶解度を示す極性溶媒一種以上を添加して、余剰に含有されるカルボン酸一種以上を、前記極性溶媒一種以上に溶解させ、その後、得られる分散液から、濾別により、余剰のカルボン酸一種以上が除去され、被覆量の調整がなされた酸化金属微粒子を、固相成分として分離し、

残余する前記極性溶媒一種以上を蒸散させ、乾燥する処理を施すことでなされていることを特徴とする乾燥粉末状の酸化金属微粒子である。

【発明の効果】

【0030】

本発明は、分散溶媒中に保存しなくとも、長期にわたり、凝集を起こすことなく、良好な分散状態の極めて微細な微粒子として利用可能な、乾燥粉末状の金属微粒子あるいは酸化金属微粒子を簡便に作製することを可能とする。作製される乾燥粉末状の金属微粒子あるいは酸化金属微粒子は、例えば、トナー用固体状のバインダー樹脂を利用して、トナー粒子に調製した上、電子写真方式の画像形成方法を利用して、所望の形状パターンの塗着層をフィルム状基板材料表面に作製し、その後、加熱処理を施し、含まれる金属微粒子、あるいは、酸化金属微粒子を還元処理して得られる金属微粒子を相互に焼結した焼結体型導電体層を作製することを可能とする。この乾式印刷法を利用する焼結体型導電体層の形成方法は、従来のペースト状の分散液を利用する湿式印刷法を利用する焼結体型導電体層の形成方法に加えて、より広範な分野において、金属微粒子を相互に焼結した焼結体型導電体層の利用を図る上で、有用な手段となる。

【0031】

また、本発明にかかる乾燥粉末状の金属微粒子あるいは酸化金属微粒子は、前記の乾式印刷法への利用に加えて、微細配線形成用の導電性粉体塗料、電子部品間の導通を図る導電性接着剤、さらには、別種の溶媒に再分散させることにより低抵抗で高い信頼性を有す

る微細配線形成用導電性微粒子分散液における、導電性媒体としても、利用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

発明者らはこれらの課題を解決するために鋭意検討を行った結果、粒子径が1～100 nmの金属微粒子分散液を出発原料として、長期信頼性を有し、再分散が可能な粉末状金属微粒子を得る方法を確立した。さらにこの粉末状金属微粒子または粉末状酸化金属微粒子を用いて直接配線を形成する方法、またはこのものを主成分とするトナーを用いて電子写真方式の画像形成方法により、微細な導電パターンを形成できることを確認した。さらに加熱焼成することにより、低抵抗の配線を形成することができた。また酸化金属微粒子については、アルコール等の還元性化合物を還元剤として用いることにより、350℃以下の低温条件にて還元および焼結が同時に進行し、低抵抗の配線が形成できることを確認して本発明を完成させた。

【0033】

具体的には末端に酸素、窒素、イオウ原子を有する官能基を有する被覆剤により表面を被覆され、溶媒中に金属微粒子または金属酸化物が安定に分散している分散液から、微粒子の安定性を損なわない様に余剰な分散剤と溶媒を洗浄により除去し、さらに洗浄に用いた溶媒を揮発させることにより、粉末状金属微粒子または粉末状酸化金属微粒子を得た。このものは安定で凝集のない粉末状金属微粒子または粉末状酸化金属微粒子として存在し、またこれらは容易に溶媒に再分散させることが可能で、凝集物がなく、非常に安定な金属微粒子または酸化金属微粒子の分散液となることが特徴である。

【0034】

以下に、本発明に関して、より詳細に説明する。

【0035】

本発明にかかる焼結体型導電体層を用いた配線パターンを形成する方法では、金属微粒子自体の平均粒子径が、1～100 nmの範囲に選択された金属微粒子相互を、金属面を接触させることで、低温加熱においても、金属微粒子相互の緻密な焼結体層とできる性質を利用している。

【0036】

このように、極めて微細な金属微粒子を用いる際には、乾燥粉体の形態では、金属微粒子同士の金属面が接触すると、各々の金属微粒子が付着することにより凝集を起こし、そのような凝集体は、本発明が目的とする焼結体型導電体層の作製には適さないものとなる。この微粒子同士の凝集を防ぐために、金属微粒子の表面に低分子による被覆層を設け、液体中に分散された状態となっているものを、出発原料に利用する。

【0037】

具体的には、原料とする金属微粒子は、その表面は、かかる金属微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物1種以上により被覆された状態とする。すなわち、かかる金属微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物1種以上により、金属微粒子の金属表面を均一に被覆した状態とする、例えば、末端アミノ基を1以上有するアミン化合物などにより被覆された状態を保持しつつ、一種以上の有機溶剤中に分散されてなる金属微粒子の分散液を用いる。

【0038】

この被覆層の役割は、加熱処理を施すまでは、金属微粒子が互いにその金属表面が直接接触しない状態であるので、導電性ペースト中に含有される金属微粒子の凝集が抑制され、保管時の耐凝集性を高く維持するものである。また、仮に塗布を行う際など、水分や大気中の酸素分子と接しても、金属微粒子の表面は、既に被覆層で覆われており、水分子や酸素分子との直接的な接触に至らないので、水分や大気中の酸素分子による金属微粒子表面の自然酸化膜の形成も抑制する機能をも有する。

【0039】

この金属微粒子表面の均一な被覆に利用される化合物は、金属元素と配位的な結合を形成する際、窒素、酸素、またはイオウ原子上の孤立電子対を有する基を利用するもので、例えば、窒素原子を含む基として、アミノ基が挙げられる。また、イオウ原子を含む基としては、スルファニル基 ( $-SH$ )、スルフィド型のスルファンジイル基 ( $-S-$ ) が挙げられる。また、酸素原子を含む基としては、ヒドロキシ基 ( $-OH$ )、エーテル型のオキシ基 ( $-O-$ ) が挙げられる。

#### 【0040】

利用可能なアミノ基を有する化合物の代表として、アルキルアミンを挙げることができる。なお、かかるアルキルアミンは、金属元素と配位的な結合を形成した状態で、通常の保管環境、具体的には、 $40^{\circ}C$ に達しない範囲では、脱離しないものが好適であり、沸点が $60^{\circ}C$ 以上の範囲、好ましくは $100^{\circ}C$ 以上、より好ましくは、 $150^{\circ}C$ 以上の範囲となるものが好ましい。一方、金属微粒子の低温加熱、焼成処理を行う際には、金属微粒子表面から離脱した後、最終的には、蒸散することが可能であることが望ましく、少なくとも、沸点が $300^{\circ}C$ を超えない範囲、通常、 $250^{\circ}C$ 以下の範囲となるものが好ましい。例えば、アルキルアミンとして、そのアルキル基は、 $C8 \sim C18$ の範囲に選択され、アルキル鎖の末端にアミノ基を有するものが用いられる。例えば、前記 $C8 \sim C18$ の範囲のアルキルアミンは、熱的な安定性もあり、また、室温付近での蒸気圧もさほど高くなく、室温等で保管する際、含有率を所望の範囲に維持・制御することが容易であるなど、ハンドリング性の面から好適に用いられる。

#### 【0041】

一般に、かかる配位的な結合を形成する上では、第一級アミン型のものがより高い結合能を示し好ましいが、第二級アミン型、ならびに、第三級アミン型の化合物も利用可能である。また、1, 2-ジアミン型、1, 3-ジアミン型など、近接する二以上のアミノ基が結合に関与する化合物も利用可能である。また、ポリオキシアルキレンアミン型のエーテル型のオキシ基 ( $-O-$ ) を鎖中に含む、鎖状のアミン化合物を用いることもできる。その他、末端のアミノ基以外に、親水性の末端基、例えば、水酸基を有するヒドロキシアミン、例えば、エタノールアミンなどを利用することもできる。

#### 【0042】

また、利用可能なスルファニル基 ( $-SH$ ) を有する化合物の代表として、アルカンチオールを挙げることができる。なお、かかるアルカンチオールも、金属元素と配位的な結合を形成した状態で、通常の保管環境、具体的には、 $40^{\circ}C$ に達しない範囲では、脱離しないものが好適であり、沸点が $60^{\circ}C$ 以上の範囲、好ましくは $100^{\circ}C$ 以上、より好ましくは、 $150^{\circ}C$ 以上の範囲となるものが好ましい。一方、焼成処理を行う際には、金属微粒子表面から離脱した後、最終的には、蒸散することが可能であるものが好ましく、少なくとも、沸点が $300^{\circ}C$ を超えない範囲、通常、 $250^{\circ}C$ 以下の範囲となるものが好ましい。例えば、アルカンチオールとして、そのアルキル基は、 $C4 \sim C20$ が用いられ、さらに好ましくは $C8 \sim C18$ の範囲に選択され、アルキル鎖の末端にスルファニル基 ( $-SH$ ) を有するものが用いられる。例えば、前記 $C8 \sim C18$ の範囲のアルカンチオールは、熱的な安定性もあり、また、室温付近の蒸気圧もさほど高くなく、室温等で保管する際、含有率を所望の範囲に維持・制御することが容易であるなど、ハンドリング性の面から好適に用いられる。一般に、第一級チオール型のものがより高い結合能を示し好ましいが、第二級チオール型、ならびに、第三級チオール型の化合物も利用可能である。また、1, 2-ジチオール型などの、二以上のスルファニル基 ( $-SH$ ) が結合に関与するものも、利用可能である。

#### 【0043】

また、利用可能なヒドロキシ基を有する化合物の代表として、アルカンジオールを挙げることができる。一例として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのグリコール類などを挙げることができる。なお、かかるアルカンジオールも、金属元素と配位的な結合を形成した状態で、通常の保管環境、具体的には、 $40^{\circ}C$ に達しない範囲では、脱離しないものが好適であり、沸点が $60^{\circ}C$ 以上の範囲、通常、



100℃以上の範囲、より好ましくは、150℃以上の範囲となるものが好ましい。一方、加熱焼成処理を行う際には、金属微粒子表面から離脱した後、最終的には、蒸散することが可能であることが好ましく、少なくとも、沸点が300℃を超えない範囲、通常、250℃以下の範囲となるものが好ましい。例えば、1, 2-ジオール型などの、二以上のヒドロキシ基が結合に関与するものなどが、より好適に利用可能である。

#### 【0044】

なお、本発明においては、焼結体型導電体層の作製に利用するため、これら金属微粒子自体は、金、銀、銅、白金、パラジウム、スズ、ニッケル、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、鉄、タングステンからなる金属種の群から選択される一種の金属からなる金属微粒子、または前記金属種の群から選択される二種以上の金属からなる合金金属微粒子であることが好ましい。同様に、表面に酸化被膜層を有する酸化金属微粒子においても、原料として利用する金属微粒子自体は、金、銀、銅、白金、パラジウム、スズ、ニッケル、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、鉄、タングステンからなる金属種の群から選択される一種の金属からなる金属微粒子、または前記金属種の群から選択される二種以上の金属からなる合金金属微粒子であることが好ましい。

#### 【0045】

加えて、本発明にかかる乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子においては、上述する金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物に代えて、金属表面において、陽イオン性を帯びている金属原子に対して、クーロン力的な相互作用により固定されるカルボン酸、あるいは、金属表面に対して、該金属の陽イオンと、塩を構成して、カルボン酸塩の形態で固定される、カルボン酸陰イオン種により、その表面が被覆されている金属微粒子または酸化金属微粒子であってもよい。かかるクーロン力的な相互作用により固定されるカルボン酸、または、金属陽イオン種とカルボン酸陰イオン種からなるカルボン酸塩による被覆層を有する金属微粒子または酸化金属微粒子は、例えば、アルキルアミンなどを被覆剤分子としている金属微粒子または酸化金属微粒子を含む分散液中に、該カルボン酸を添加し、アルキルアミンなどの被覆剤分子を遊離させ、その代わりに、該カルボン酸が、金属表面にクーロン力的な相互作用により固定されるカルボン酸、または、金属陽イオン種とカルボン酸陰イオン種からなるカルボン酸塩として、被覆層を形成している金属微粒子または酸化金属微粒子に変換することで作製することができる。その際、添加されるカルボン酸の量は、出発原料とするアルキルアミンなどを被覆剤分子としている金属微粒子または酸化金属微粒子を含む分散液中に含まれる、アルキルアミンなどを被覆剤分子に存在する、金属元素と配位的な結合を形成する際、窒素、酸素、またはイオウ原子上の孤立電子対を有する基の1モル量当たり、カルボン酸中に存在するカルボキシ基が、該窒素、酸素、またはイオウ原子上の孤立電子対を有する基を有する分子の遊離に利用される量として、おおよそ等モル量が消費され、それに加えて、代わって被覆を達成する上で必要な過剰な添加量を0.8~1.2モル量に相当する範囲に選択することが好ましい。

#### 【0046】

あるいは、ガス中蒸発法を用いて、金属微粒子を調製する際、系内に該カルボン酸を、蒸気として、あるいは、極めて微細なミスト状として浮遊させ、生成する金属微粒子の表面に直接作用されることで、金属表面にクーロン力的な相互作用により固定されるカルボン酸、または、金属陽イオン種とカルボン酸陰イオン種からなるカルボン酸塩として、被覆層を形成している金属微粒子を作製してもよい。

#### 【0047】

この表面をカルボン酸により被覆されている形態の、乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子においては、前記金属微粒子あるいは酸化金属微粒子100質量部に対して、表面を被覆するカルボン酸一種以上が、総和として、5~35質量部存在することが可能である。

#### 【0048】

本発明において、該カルボン酸が、金属表面にクーロン力的な相互作用により固定されるカルボン酸、または、金属陽イオン種とカルボン酸陰イオン種からなるカルボン酸塩として、被覆層を形成している金属微粒子または酸化金属微粒子を、乾燥粉末状とする操作において、上記の原料分散液中に遊離状態で混入している、アルキルアミンなどを被覆剤分子、余剰のカルボン酸、あるいは、該カルボン酸と付加塩を形成したアルキルアミンなどの除去には、以下に述べる分散溶媒の蒸散、極性溶媒を用いた洗浄、洗浄に利用した極性溶媒の蒸散除去・乾燥の手法を適用することが可能である。特に、かかる形態の乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子において、その表面被覆に利用されるカルボン酸として、炭素数2～18の直鎖カルボン酸、例えば、炭素数8以上の長鎖カルボン酸である、ラウリン酸（ドデカン酸、融点：44℃、沸点：225℃（100mmHg））、ミリスチン酸（テトラデカン酸、融点：53.8℃および57.5～58℃の複融点、沸点：248.7℃（100mmHg））、パルミチン酸（ヘキサデカン酸、融点：63～64℃、沸点：360℃、215℃（15mmHg））、ステアリン酸（オクタデカン酸、融点：69～70℃、沸点：383℃、232℃（15mmHg）、90～100℃で徐々に揮発）などが挙げられる。

#### 【0049】

上述する金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物1種以上の被覆剤層を表面に有する金属微粒子は、分散溶媒中に均一に分散されているが、分散溶媒としては、これら被覆剤分子自体は、室温において、相対的に低い溶解性を示す有機溶媒一種以上からなる分散溶媒を採用することで、金属表面を被覆する被覆剤分子の溶出を回避している。また、分散液中には、余剰の被覆剤分子が溶解して、金属表面を被覆する被覆剤分子の溶出を抑制している。そのため、単に、分散溶媒を留去するのみでは、分散液中に溶解している、余剰の被覆剤分子が濃縮され、被覆剤層を表面に有する金属微粒子相互が、この濃縮液により接着された凝集状態となる。

#### 【0050】

本発明にかかる乾燥粉末状の金属微粒子では、この余剰に存在している被覆剤分子を、極性溶媒中に溶解し、予め除去した上で、極性溶媒に対しては、分散性の低下した被覆剤層を表面に有する金属微粒子を沈澱させ、固液分離を容易に行っている。そのため、かかる極性溶媒による洗浄処理には、該被覆剤分子が前記有機溶媒に対する溶解度よりも高い溶解度を示す極性溶媒一種以上を利用している。例えば、前記分散溶媒に利用する、被覆剤分子自体が相対的に低い溶解性を有する有機溶媒として、トルエンなどの芳香族炭化水素溶媒、ヘキサンなどの鎖式炭化水素溶媒など、極性を示さない、あるいは、極性の小さな溶媒を利用することが好ましい。一方、被覆剤分子自体が、これら相対的に溶解性の劣る前記有機溶媒と比較して、より高い溶解度を示す極性溶媒は、例えば、前記有機溶媒に対する該被覆剤分子自体の溶解度を基準として、少なくとも、10倍の溶解度を示す極性溶媒を利用することが好ましい。すなわち、被覆剤分子自体が、例えば、前記有機溶媒100質量部当たり、10質量部以下の溶解性を有する際には、室温において、極性溶媒100質量部当たり、被覆剤分子自体を100質量部以上溶解可能なものを利用することが望ましい。

#### 【0051】

利用可能な極性溶媒としては、被覆剤分子自体は、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物であり、アミノ基、ヒドロキシ基、スルファニル基を有する分子の溶解に適する、アルコール溶媒、ニトリル溶媒、ケトン溶媒などを利用することができる。なお、最終的に乾燥粉末状の金属微粒子を回収する際、洗浄に用いた極性溶媒を、固液分離により大半を除去し、残余する極性溶媒を蒸散させる手法を採用する。この蒸散を、少なくとも、100℃以下の温度で実施することが好ましく、そのため、沸点は、例えば、80℃以下の低沸点の極性溶媒を利用することが好ましい。一方、最終的に残余する極性溶媒を蒸散させる乾燥工程では、被覆剤分子として利用する窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上は、金属表面から離脱しない温度で、一方、極性溶媒は速やかに蒸散可能な温度を選択して、乾燥を行う。



## 【0052】

なお、前記の極性溶媒を利用する洗浄を行うことで、余剰の被覆剤分子は除去されるが、金属微粒子表面には、必要な被覆剤分子層が残留している状態とするため、洗浄後に残る、窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上の被覆量は、金属微粒子100質量部に対して、窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、5～35質量部の範囲に選択、調整する。

## 【0053】

なお、本発明にかかる乾燥粉末状の酸化金属微粒子においても、原則的に、上記の本発明にかかる乾燥粉末状の金属微粒子と同様の処理、構成を採用する。

## 【0054】

また、本発明にかかる導電性配線パターンの形成方法、ならびに導電性薄膜の形成方法において、乾燥粉末状の金属微粒子の塗着膜を描画した後、不活性気体雰囲気または還元性雰囲気下において、平均粒子径を1～100nmの範囲に選択される金属微粒子相互を接触させ、少なくとも、150℃以上、350℃を超えない温度に加熱処理することで焼結を行って、目的とする金属微粒子の緻密な焼結体層が形成される。

## 【0055】

一方、本発明にかかる導電性配線パターンの形成方法、ならびに導電性薄膜の形成方法において、表面に金属酸化物膜を有する、酸化金属微粒子の塗着膜を描画した後、この酸化金属微粒子の表面に存在する金属酸化物被膜層を還元する工程では、加熱温度を、少なくとも、180℃以上、350℃以下に選択して、還元能を有する化合物、例えば、還元能を有する有機化合物の気体、あるいは蒸気の下、加熱処理を行うことで、かかる低い加熱温度においても、表面の金属酸化物の還元反応が速やかに進行できる。一旦、表面に生成した、非酸化状態の金属原子と、その内部に存在する金属酸化物分子との固相反応により、内部の金属酸化物は非酸化状態の金属原子に変換され、代わって表面に金属酸化物が生成されるが、この表面に生成された金属酸化物は、継続して供給される還元能を有する有機化合物の還元作用によって、非酸化状態の金属原子まで還元される。前記する一連の反応サイクルが繰り返される結果、当初は、酸化金属微粒子の深部まで達していた金属酸化物被膜層は徐々に減少して、最終的には、微粒子全体が、金属微粒子に復する。

## 【0056】

仮に、この金属微粒子に復した状態となった後、再び、大気中に放置し、長時間、大気中の酸素分子などに接触させると、表面の再酸化が生じる。本発明の導電性配線パターンの形成方法では、再び、長時間大気に接触させることなく、還元能を有する有機化合物の気体、あるいは蒸気の下、少なくとも、180℃以上、350℃以下に選択される加熱温度によって、再生された金属微粒子の清浄な表面を相互に、密に接触させる状態となっている結果、比較的低温でも、速やかに焼結が進行し、塗着層の全体において、再生された金属微粒子の緻密な焼結体層に形成される。なお、後述する実施例に記載するように、一旦還元を終了した後、極短時間、酸素分子に接触させ、次いで、再還元処理を施す、酸化・再還元処理により、段階的に焼結体形成を行うことも可能である。

## 【0057】

すなわち、本発明にかかる乾燥粉末状の酸化金属微粒子を利用して、導電性配線パターンを形成する方法では、最終的には、再生された金属微粒子の清浄な表面を相互に、密に接触させる状態において、少なくとも、180℃以上、350℃以下に選択される加熱温度によっても、速やかに焼結が進行することが可能な範囲に、利用する微粒子の平均粒子径を選択することが望ましく、この観点から、使用する表面に金属酸化物被膜層を有する酸化金属微粒子の平均粒子径は、1～100nmの範囲に、より好ましくは、1～20nmの範囲に選択する。

## 【0058】

さらに、本発明にかかる乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子として、上述のカルボン酸が、金属表面にクーロン力的な相互作用により固定されるカルボン酸、または、金属陽イオン種とカルボン酸陰イオン種からなるカルボン酸塩として、被覆層を形成し

ている金属微粒子または酸化金属微粒子を利用して、導電性配線パターンを形成する際には、金属表面にクーロン力的な相互作用により固定されるカルボン酸、または、金属陽イオン種とカルボン酸陰イオン種からなるカルボン酸塩の形態から、一旦、カルボン酸陰イオンを、カルボン酸に変換して遊離させるなど、金属表面より離脱させる処理と、同時に、金属陽イオン種を金属原子に復する処理が必要となる。この処理は、還元性雰囲気下における酸化金属微粒子に対する還元処理に類する処理を行うことで実施することが可能である。具体的には、カルボン酸塩 ( $(-COO^-)_2M^{2+}$ ) の形態から、無水カルボン酸 ( $-C(=O)-O-C(=O)-$ ) と金属酸化物 (MO) の形態に不均化された後、金属酸化物 (MO) は、還元処理によって、金属原子 (M) に復することができる。同時に、無水カルボン酸 ( $-C(=O)-O-C(=O)-$ ) も、還元を受ける結果、例えば、アルデヒド ( $-CHO$ ) となり、金属表面から離脱がなされる。

#### 【0059】

一方、基板上に、該乾燥粉末状の酸化金属微粒子、あるいは金属微粒子を含有する塗着層を、所望の配線パターンに描画する手法としては、乾式印刷法を利用する。その際、乾燥粉末状の酸化金属微粒子、あるいは金属微粒子の表面には、かかる金属微粒子または酸化金属微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物一種以上により、適正な被覆率で被覆されている。一般に、基板材料表面への塗着には、室温では、固体状のバインダー樹脂を介して行う。この固体状のバインダー樹脂は、基板材料表面と高い密着性を有し、同時に、金属材料とも十分な密着性を示すものが利用される。加えて、金属微粒子または酸化金属微粒子の表面を被覆・保護する被覆剤化合物とも親和性を示す固体状のバインダー樹脂を選択することで、乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子は、均一で、所望とする層厚を有する塗着層を形成可能である。

#### 【0060】

前記乾式印刷法としては、繰り返し、同一の形状パターンを有する、粉末状粒子の塗着層を高い再現性で形成する用途に適する、電子写真方式の画像形成方法が好適に利用できる。電子写真方式の画像形成方法においては、例えば、負に帯電した感光体に対して、露光して、目的とするパターン形状に帯電領域を残留させ、この領域に、静電的にトナー粒子を付着させ、その後、除帯電することで、目的の基材表面にトナー粒子像を転写する。この転写されたトナー粒子像を定着するため、一般にトナー粒子中に含まれる固体状のバインダー樹脂を加熱して軟化させる、ローラー等により加圧して、圧接する処理が施される。そのため、乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子は、トナー用のバインダー樹脂を用いて、トナー粒子の形態に成型される。このトナー粒子の平均径は、 $0.1 \mu m \sim 10 \mu m$  の範囲に選択される。具体的には、乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子と、トナー用のバインダー樹脂とを混合し、バインダー樹脂中に乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子が均一に混入した状態とした上で、前記の平均径の粉体に粉碎または成型する。一方、トナー粒子においては、乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子 100 質量部当たり、バインダー樹脂 1 ~ 20 質量部を配合することが好ましい。通常、トナー用のバインダー樹脂としては、スチレン-アクリル樹脂が利用でき、軟化点  $80^\circ C \sim 230^\circ C$  の範囲のものが好適に利用でき、例えば、基板材料として利用する、フィルム状のポリイミド樹脂に対して、良好な接着性を示す、スチレン-アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などを利用することが可能である。対応して、定着工程においては、用いるトナー用バインダー樹脂の軟化点を若干超える程度の温度、例えば、 $100^\circ C \sim 250^\circ C$  の範囲に加熱し、一方、ローラーによる加圧は、ローラー線圧  $1 \text{ kgf/cm} \sim 20 \text{ kgf/cm}$  の範囲に選択することが好ましい。

#### 【0061】

加えて、作製される焼結体型導電体層を、金属微粒子、あるいは酸化金属微粒子を還元して得られる金属微粒子に加えて、より平均粒子径の大きな金属粉末をも加えて、かかる平均粒子径の大きな金属粉末相互の隙間を金属微粒子により充填する形態で、一体化した焼結体型導電体層とすることも可能である。その場合、併用される平均粒子径の大きな金

属粉末は、予め表面の酸化被膜を除去したのち、前記のトナー粒子を作製する際、乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子とともに、核粒子の一部として配合することが好ましい。すなわち、トナー粒子を作製する時点において、乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子と、平均粒子径の大きな金属粉末とが均一に混合され、かかる平均粒子径の大きな金属粉末相互の隙間に、微細な平均粒子径を有する、乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子が緻密に配置されている配合状態を達成できる。結果として、作製される焼結体型導電体層においては、平均粒子径の大きな金属粉末相互の隙間を金属微粒子により緻密に充填する形態に対して、焼結処理を施すことにより、これら金属粉末に対して、その表面に金属微粒子が融合し、同時に、金属微粒子相互も緻密な充密状態の焼結体構造が形成されたものとなる。より具体的には、併用される金属粉末の周囲を覆うように、金属微粒子相互も緻密な充密状態の焼結体構造が形成される際、金属微粒子の焼結体構造においては、嵩体積の収縮が生じており、この嵩体積の収縮に伴い、全体の焼結体型導電体層内において、金属粉末相互間では、その隙間を埋める金属微粒子の焼結体構造との緊密な接触を介して、電気的な導通経路が構成されるものとなる。

#### 【0062】

乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子と併用される、平均粒子径の大きな金属粉末は、その平均粒子径は、最終的に作製される焼結体型導電体層の膜厚、ならびに、最小線幅に応じて、適宜選択されるものである、具体的には、膜厚の均一性、パターン線幅の均一性を維持する上では、併用する平均粒子径の大きな金属粉末に関して、その平均粒子径は、少なくとも、目的とする焼結体型導電体層の膜厚の  $1/2$  以下、または、最小線幅の  $1/5$  以下の範囲、より好ましくは、目標膜厚の  $1/100 \sim 1/5$  の範囲、または、最小線幅の  $1/100 \sim 1/5$  の範囲となるように選択することが好ましい。一方、併用される金属粉末を構成する金属材料には、一般に、利用する乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子を構成する金属種と同一、あるいは、焼結処理において、均一な合金形成可能な金属種を選択することが好ましい。また、トナー粒子を作製する際、併用する平均粒子径の大きな金属粉末と、乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子との配合比率は、体積比率として、平均粒子径の大きな金属粉末の体積総和  $100$  当たり、乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子の体積総和を、少なくとも、 $5$  以上、好ましくは、 $10 \sim 1000$  の範囲に選択することが好ましい。なお、乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子と、併用する平均粒子径の大きな金属粉末との総和  $100$  質量部当たり、バインダー樹脂  $1 \sim 20$  質量部を配合することが好ましい。一方、トナー粒子の平均粒子径は、各トナー粒子中に確実に金属粉末が含まれる形態とする場合、当然、併用される金属粉末の平均粒子径よりも大きくなり、従って、トナー粒子の平均粒子径は、併用される金属粉末の平均粒子径の  $2 \sim 100$  倍の範囲に選択することが好ましい。

#### 【0063】

さらには、前記トナー用バインダー樹脂を用いずとも、本発明にかかる乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子自体、表面は被覆剤分子で緻密に覆われているため、帯電している感光ドラム表面に対して、静電的に付着させることが可能である。その後、除帯電することで、目的の基材表面にこれら乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子を転写することも可能である。基材表面に転写された、乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子は、複数の微粒子が積層した形態であり、加熱しつつ、ローラー等により加圧して、圧接する処理を施すことで、該金属微粒子または酸化金属微粒子の表面を被覆する、被覆剤分子相互が部分的に融着し、また、基材表面に対して、被覆剤分子が融着した状態で、定着化を図ることもできる。なお、この被覆剤分子相互の融着、ならびに、基材表面に対する被覆剤分子の融着を達成するために必要な加熱温度は、利用している被覆剤分子が、部分的に遊離し、凝集相を形成可能な温度であるが、遊離した後、大半が気化・蒸散が可能な沸点よりも、有意に低い温度を選択する。通常、この処理に用いる加熱温度は、 $60^{\circ}\text{C}$  以上、 $220^{\circ}\text{C}$  以下の範囲に選択される。すなわち、前記の温度範囲においては、被覆剤分子の部分的な遊離は開始するが、微粒子の表面は、概ね、被覆剤分子で被覆された状態を保持可能である。一方、加熱と同時に施す、ローラーによる加圧は、ローラー線圧  $1$

kgf/cm<sup>2</sup>~20kgf/cm<sup>2</sup>の範囲に選択することが好ましい。定着化処理を終えた後、塗着層を構成している金属微粒子または酸化金属微粒子に対して、上記のバインダー樹脂を含むトナー粒子による塗着層における、還元処理、ならびに焼成処理と同様の処理を施すことで、金属微粒子相互の焼結体型導電体層を形成することが可能である。

#### 【0064】

その際、基材表面に対する、該焼結体型導電体層の固着は、一連の加熱処理後に残留している被覆剤分子が、耐熱性を有する樹脂フィルムなどの基材表面近傍に凝集して、接着層として機能することで達成される。従って、かかる乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子自体を、電子写真方式の画像形成方法を利用して、描画・定着された塗着層とし、最終的に、基材表面に固着された焼結体型導電体層とする上では、利用されている被覆剤分子は、還元処理、ならびに、焼成処理における加熱処理を施した後にも、基材表面近傍に凝集して、接着層として機能することが可能なものであることが必要である。少なくとも、還元処理、ならびに、焼成処理における加熱処理に際して、その一部は気化・蒸散するものの、相当部分が、その加熱温度においても、液体状態として存在可能である、沸点が、100℃~300℃の範囲の被覆剤分子を選択することが好ましい。特に、本発明にかかる乾燥粉末状の金属微粒子または酸化金属微粒子自体は、金属微粒子あるいは酸化金属微粒子100質量部に対して、被覆剤として利用する化合物一種以上の被覆量は、総和として、5~35質量部の範囲に選択、調整されているが、最終的に得られる基材表面に固着された焼結体型導電体層中に残余する、被覆剤用化合物一種以上の総和は、かかる焼結体型導電体層の重量、100質量部当たり、1~10質量部の範囲であることが好ましい。

#### 【0065】

電子写真方式の画像形成方法を利用する際には、その描画精度は、感光体に対する露光の精度、ならびに、用いるトナー粒子の平均粒子径に依存している。また、描画により形成される、トナー粒子塗着層の層厚は、単位面積当たりに転写されるトナー粒子の量に依存し、通常、トナー粒子平均径を基準として、2倍~100倍の範囲に設定することが可能である。従って、本発明にかかる導電性配線パターンの形成方法においては、電子写真方式の画像形成方法を利用することで、描画精度1200DPI相当以上、また、トナー粒子塗着層の層厚は、10μm~200μmの範囲に条件を選択可能である。

#### 【0066】

上述の酸化金属微粒子を含むトナー粒子を用いた配線パターンの描画を終えた後、配線基板は、例えば、図1に示した加熱処理（還元、焼成処理）装置内において、前記還元処理と焼成処理を実施するため、還元能を有する化合物の存在下、加熱温度を少なくとも、180℃以上、350℃以下に選択して、加熱することで、還元能を有する化合物を還元剤とする、表面の酸化膜の還元がなされる。この還元剤として利用可能な還元能を有する化合物としては、前記加熱温度において、対象とする金属酸化物を金属まで還元可能なものであり、前記加熱温度において、十分な蒸気圧（分圧）を示す蒸気として存在するものである限り、種々の化合物を利用することができる。本発明において利用可能な還元能を有する化合物のうち、還元能を有する有機化合物の好適な例として、酸化によって、オキシソ基(=O)またはホルミル基(-CHO)へと変換可能なヒドロキシ基を有する有機化合物を挙げることができ、必要に応じて、二種以上を併用することもできる。なかでも、より好適な一例として、二以上のヒドロキシ基を有する有機化合物を挙げることができる。具体的には、本発明において利用可能な還元能を有する有機化合物の好適な例には、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール（沸点：82.4℃）、2-ブチルアルコール、2-ヘキシルアルコールなどの脂肪族モノアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール（1, 2-プロパンジオール、沸点：187.85℃）、グリセリン（1, 2, 3-プロパントリオール；沸点：290.5℃（分解））、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール（meso体、沸点：181.7℃（742mmHg））などの脂肪族多価アルコール、1, 2-シクロヘキサジオール（cis-1, 2-体；沸点：116℃（13mmHg））などの脂環式多価アルコール、ベンジルアルコ

ール、1-フェニルエタノール、ジフェニルカルビトール、ベンゾインなどの芳香族モノアルコール、ヒドロベンゾイン（沸点：285℃（730mmHg））などの芳香族多価アルコールが含まれる。また、本発明において利用可能な還元能を有する化合物のうち、気相から供給可能な、還元能を有する無機化合物の好適な例として、水素（ $H_2$ ）、ヒドラジン（ $N_2H_4$ ；沸点 113.5℃）、ホルムアルデヒド（ $HCHO$ ；沸点-19.5℃）などを挙げることができる。

#### 【0067】

また、加熱処理中、系内に残存する水分との反応によって、1, 2-ジオール化合物へと変換可能なエポキシ化合物、あるいは、1, 3-ジオールに変換可能なオキセタン化合物も、かかる反応を引き起こす水分が残存する、あるいは、還元反応により継続的に生成される場合には、利用可能である。さらには、ヒドロキノンなどの芳香族ヒドロキノンも、前記の還元剤として利用可能である。これらのヒドロキシ基を有する有機化合物は、そのヒドロキシ基（ $-OH$ ）から、加熱下に酸化を受け、オキシ基（ $=O$ ）またはホルミル基（ $-CHO$ ）へと変換される反応を利用して、酸化物中の金属をより酸化数の小さな状態へと段階的に還元する作用を発揮する。

#### 【0068】

一方、これらヒドロキシ基を有する有機化合物に由来する、ヒドロキシ基（ $-OH$ ）から、加熱下に酸化を受け、オキシ基（ $=O$ ）またはホルミル基（ $-CHO$ ）へと変換される結果、副生する反応生成物は、加熱によって、蒸発、気化することで、除去可能であることがより好ましい。

#### 【0069】

前記還元処理においては、還元剤として利用する、還元能を有する無機化合物、あるいは、還元能を有する有機化合物を、気相より供給しつつ、所定の加熱温度に加熱して、酸化金属微粒子の表面に作用させて、還元を進める。水素（ $H_2$ ）、ヒドラジン（ $N_2H_4$ ；沸点 113.5℃）などの還元能を有する無機化合物は、前記加熱温度において、気体分子として、所望の分圧となるように、不活性気体との混合ガスとして、雰囲気中に供給することが望ましい。主に、気相から供給される還元能を有する無機化合物は、直接、塗着層中の酸化金属微粒子間の隙間を介して、内部に達する機構によって、塗着層全体に供給される。

#### 【0070】

同様に、加熱処理中、存在させる還元能を有する有機化合物は、加熱処理を行う雰囲気中に、かかる還元能を有する有機化合物を蒸気として、供給し、その分圧を維持することが好ましい。なお、上記の還元処理に伴い、還元能を有する有機化合物は消費されるため、少なくとも、還元処理すべき、表面に金属酸化物被膜層を有する、酸化金属微粒子に含有される、金属酸化物被膜の総量に応じて、還元能を有する有機化合物を供給することが必要となる。加えて、かかる還元能を有する有機化合物を蒸気として供給する際には、金属酸化物被膜の還元を行う加熱温度に応じて、適正な分圧と、単位時間当たり供給される蒸気量を選択することが必要となる。気相から供給される還元能を有する有機化合物は、直接、塗着層中の酸化金属微粒子間の隙間を介して、内部に達する機構による供給の他、塗着層中に含まれるバインダー樹脂の軟化物、熔融物中にも一部溶解して、酸化金属微粒子に達する機構も、その供給過程に寄与する。

#### 【0071】

また、還元能を有する有機化合物を蒸気として供給する際、塗着層中に含有される表面に金属酸化物被膜層を有する酸化金属微粒子が、該金属種として1モル量に相当する総重量当たり、還元能を有する有機化合物中の酸化を受けるヒドロキシ基（ $-OH$ ）が、1～50モル量の範囲となる化合物量を蒸気として供給することが好ましい。あるいは、加熱処理の雰囲気中に存在させる、還元能を有する有機化合物の蒸気圧を、100～2000hPaの範囲となるように選択することが好ましい。

#### 【0072】

加えて、その後、焼成を目的とする加熱処理の雰囲気中には、一旦還元された金属微粒



子表面の再酸化を回避するため、例えば、窒素などの不活性ガス雰囲気中に保つことが好ましい。

#### 【0073】

なお、かかる加熱処理温度は、利用する還元能を有する有機化合物の反応性を考慮して、適宜選択すべきものであり、少なくとも、350℃以下の範囲で、例えば、180℃以上、通常、250℃以上の範囲に選択することが好ましい。加えて、処理装置内に設置されるプリント基板自体の材質に応じた耐熱特性を満足する温度範囲内、300℃以下、例えば、180℃～300℃の範囲に維持されるように、温度の設定・調節を行う。前記の設定温度、還元剤の濃度、蒸気圧、反応性などの条件にも依存するものの、還元処理と焼成処理の時間は、1分間～1時間、好ましくは、5分間～30分間の範囲に選択することが可能である。具体的には、酸化金属微粒子表面を覆う金属酸化物被膜層の厚さ、ならびに、その還元に要する時間を考慮した上で、設定温度、処理時間を適宜選択する。

#### 【0074】

配線パターンの描画は、微粒子を含むトナー粒子を用いて、電子写真方式の画像形成方法を利用する際、描画可能なパターンは、最小配線幅は、10 $\mu$ m～200 $\mu$ mの範囲、実用的には、20 $\mu$ m～100 $\mu$ mの範囲、対応する最小の配線間スペースは、10 $\mu$ m～200 $\mu$ mの範囲、実用的には、20 $\mu$ m～100 $\mu$ mの範囲に対応でき、この範囲において、良好な線幅均一性・再現性を達成することができる。加えて、得られる配線層は、界面に酸化物皮膜の介在の無い、金属微粒子の焼結体層となり、前記の最小配線幅における、その体積固有抵抗率も、少なくとも30 $\times 10^{-6}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、多くの場合、10 $\times 10^{-6}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下とすることができ、良好な導通特性を達成できる。また、描画に電子写真方式の画像形成方法を利用する際、形成可能な導電体薄膜の平均膜厚は、7 $\mu$ m～150 $\mu$ mの範囲、実用的には、10 $\mu$ m～100 $\mu$ mの範囲に選択することができ、良好な表面平坦性と膜厚の均一性を高い再現性で達成することができる。

#### 【実施例】

##### 【0075】

以下に、実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。これら実施例は、本発明における最良の実施形態の一例ではあるものの、本発明はこれら実施例により限定を受けるものではない。

##### 【0076】

###### (実施例1)

銀微粒子分散液から、下記の手順で乾燥粉末状の銀微粒子を調製した。

##### 【0077】

銀微粒子原料として、市販されている銀の超微粒子分散液（商品名：独立分散超微粒子 Ag1T 真空冶金製）、具体的には、銀超微粒子35質量部、アルキルアミンとして、ドデシルアミン（分子量185.36、沸点248℃）7質量部、有機溶剤として、トルエン58質量部を含む、平均粒子径3nmの銀微粒子の分散液を利用した。

##### 【0078】

1Lのナス型フラスコ中にて、銀超微粒子分散液 Ag1T、500g（Ag35wt%含有）に、ジブチルアミノプロピルアミン（沸点205℃：広栄化学工業製）を87.5g（Ag固形分に対して50wt%）を添加・混合し、80℃で1時間加熱攪拌した。攪拌終了後、減圧濃縮により、Ag1T中に含まれるトルエンを脱溶媒した。

##### 【0079】

脱溶媒後の混合物を2Lのビーカーに移し、極性溶媒メタノール、1,000gを添加して、常温で3分間攪拌後、静置した。前記処理において、銀微粒子は、メタノールを添加、攪拌し、静置する間に、ビーカー底部に沈降した。一方、上澄みには、混合物中に含有される、不要な有機成分が溶解し、茶褐色のメタノール溶液が得られた。この上澄み層を除去した後、再度、沈降物にメタノール、800gを添加、攪拌、静置し、銀微粒子を沈降させた後、上澄みのメタノール層を除去した。同上澄みメタノール層の着色状態を観察しながら、さらに、沈降物にメタノール、500gを添加し、同様の操作を繰り返した。

。次いで、沈降物にメタノール、300 gを添加し、攪拌、静置を行った時点で、上澄みメタノール層を目視した範囲では、着色は見出されなくなった。この上澄みメタノール層を除去した後、ビーカー底部に沈降した銀微粒子中に残余するメタノール溶液を揮発させ、乾燥を行ったところ、青色の微粉末が得られた。この乾燥粉末は、単一分子層程度の被覆層として、銀微粒子表面に上記のアミン化合物が残留し、余剰のアミン化合物はメタノールを利用する洗浄によって除去されている。なお、乾燥粉末中には、銀微粒子が82質量%、その表面の被覆層として、アミン化合物の総和が18質量%の比率で存在していた。

#### 【0080】

##### (実施例2)

金微粒子分散液から、下記の手順で乾燥粉末状の金微粒子を調製した。

#### 【0081】

金微粒子原料として、市販されている金の超微粒子分散液（商品名：独立分散超微粒子 Au1T 真空冶金製）、具体的には、金超微粒子30質量部、アルキルアミンとして、ドデシルアミン（分子量185.36、沸点248℃）7質量部、有機溶剤として、トルエン63質量部を含む、平均粒子径5 nmの金微粒子の分散液を利用した。

#### 【0082】

1 Lのナス型フラスコ中にて金超微粒子分散液 Au1T、300 g (Au30wt%含有) に、2-エチルヘキシルアミン（沸点169℃：広栄化学工業製）を45 g (Au固形分に対して50wt%) を添加・混合し、80℃で1時間加熱攪拌した。攪拌終了後、減圧濃縮により、Au1Tに含まれるトルエンを脱溶媒した。

#### 【0083】

脱溶媒後の混合物を2 Lのビーカーに移し、極性溶媒アセトニトリル、600 gを添加して、常温で3分間攪拌後、静置した。金微粒子はアセトニトリルを添加、攪拌し、静置する間にビーカー底部に沈降した。一方、上澄みには、混合物中に含有される、不要な有機成分が溶解し、茶褐色のアセトニトリル溶液が得られた。この上澄み層を除去した後、再度、沈降物にアセトニトリル、500 gを添加、攪拌、静置し、金微粒子を沈降させた後、上澄みのアセトニトリル層を除去した。同上澄みアセトニトリル層の着色状態を観察しながら、さらに、沈降物にアセトニトリル、400 gを添加し、同様の操作を繰り返した。次いで、前段の沈降物にアセトニトリル、300 gを添加し、攪拌、静置を行った時点で、上澄みアセトニトリル層を目視した範囲では、着色は見出されなくなった。

#### 【0084】

この上澄みアセトニトリル層を除去した後、ビーカー底部に沈降した金微粒子中に残余するアセトニトリル溶液を揮発させ、乾燥を行ったところ、黒褐色の微粉末が得られた。この乾燥粉末は、単一分子層程度の被覆層として、金微粒子表面に上記のアミン化合物が残留し、余剰のアミン化合物はアセトニトリルを利用する洗浄によって除去されている。なお、乾燥粉末中には、金微粒子が90質量%、その表面の被覆層として、アミン化合物が総和で10質量%の比率で存在していた。

#### 【0085】

##### (実施例3)

酸化銅微粒子の形態を有している、銅微粒子分散液から、下記の手順で乾燥粉末状の酸化銅微粒子を調製した。

#### 【0086】

銅微粒子原料として、市販されている銅の超微粒子分散液（商品名：独立分散超微粒子 Cu1T 真空冶金製）、具体的には、銅超微粒子30質量部、アルキルアミンとして、ドデシルアミン（分子量185.36、沸点248℃）7質量部、有機溶剤として、トルエン63質量部を含む、平均粒子径5 nmの銅微粒子の分散液を利用した。なお、前記銅微粒子は、その表面に酸化被膜を有しており、酸化銅微粒子の形態を有している。

#### 【0087】

1 Lのナス型フラスコ中にて、銅超微粒子分散液 Cu1T、1,000 g (Cu30w



t %含有) を、減圧濃縮により、Cu1Tに含まれるトルエンを脱溶媒した。

#### 【0088】

脱溶媒後の混合物を2Lのビーカーに移し、極性溶媒メタノール、1,000gを添加して、常温で3分間攪拌後、静置した。前記処理において、酸化銅微粒子は、メタノールを添加、攪拌し、静置する間に、ビーカー底部に沈降した。一方、上澄みには、混合物中に含有される、不要な有機成分が溶解し、茶褐色のメタノール溶液が得られた。この上澄み層を除去した後、再度、沈殿物にメタノール、800gを添加、攪拌、静置し、酸化銅微粒子を沈降させた後、上澄みのメタノール溶液層を除去した。同上澄みメタノール層の着色状態を観察しながら、さらに沈降物にメタノール、500gを添加し、同様の操作を繰り返した。次いで前段の沈殿物にメタノール、300gを添加し、攪拌、静置を行った時点で上澄みメタノール層に目視した範囲では、着色は見出されなくなった。この上澄みメタノール層を除去した後、ビーカー底部に沈降した酸化銅微粒子中に残余するメタノール溶液を揮発させ、乾燥を行ったところ、黒色の微粉末が得られた。この乾燥粉末中に含まれる酸化銅微粒子は81質量%であり、その微粒子表面には、アミン化合物が単一分子層程度の被覆層として残余していた。

#### 【0089】

(実施例4)

銀微粒子分散液から、下記の手順で乾燥粉末状の銀微粒子を調製した。

#### 【0090】

銀微粒子原料として、市販されている銀の超微粒子分散液(商品名:独立分散超微粒子 Ag1T 真空冶金製)、具体的には、銀超微粒子35質量部、アルキルアミンとして、ドデシルアミン(分子量185.36、沸点248℃)7質量部、有機溶剤として、トルエン58質量部を含む、平均粒子径3nmの銀微粒子の分散液を利用した。

#### 【0091】

1Lのナス型フラスコ中にて、銀超微粒子分散液 Ag1T、500g (Ag35wt%含有) に、ミリスチン酸(沸点248.7℃(100mmHg):分子量228.38) を350g (Ag固形分に対して200wt%) を添加・混合し、80℃で1時間加熱攪拌した。攪拌終了後、減圧濃縮により、Ag1T中に含まれるトルエンを脱溶媒した。

#### 【0092】

脱溶媒後の混合物を2Lのビーカーに移し、極性溶媒アセトン、1,000gを添加して、常温で3分間攪拌後、静置した。前記処理において、銀微粒子は、アセトンを添加、攪拌し、静置する間に、ビーカー底部に沈降した。一方、上澄みには、混合物中に含有される、不要な有機成分が溶解し、茶褐色のアセトン溶液が得られた。この上澄み層を除去した後、再度、沈降物にアセトン800gを添加、攪拌、静置し、銀微粒子を沈降させた後、上澄みのアセトン層を除去した。同上澄みアセトン層の着色状態を観察しながら、さらに、沈降物にアセトン500gを添加し、同様の操作を繰り返した。次いで、沈降物にアセトン300gを添加し、攪拌、静置を行った時点で、上澄みアセトン層を目視した範囲では、着色は見出されなくなった。この上澄みアセトン層を除去した後、ビーカー底部に沈降した銀微粒子中に残余するアセトン溶液を揮発させ、乾燥を行ったところ、青色の微粉末が得られた。この乾燥粉末は、単一分子層程度の被覆層として、銀微粒子表面に上記のミリスチン酸が残留し、当初の被覆層分子のアミン化合物ならびに余剰のミリスチン酸はアセトンを利用する洗浄によって除去されている。なお、乾燥粉末中には、銀微粒子が84質量%、その表面の被覆層として、ミリスチン酸が16質量%の比率で存在していた。

#### 【0093】

(比較例1)

前記実施例1における、トルエンを脱溶媒した段階の混合物に相当する、スラリー状銀微粒子混合物を作製した。

#### 【0094】

銀微粒子原料として、実施例1と同じ組成の銀超微粒子分散液(商品名:独立分散超微

粒子 Ag 1 T (真空冶金製) を利用した。

【0095】

1 L のナス型フラスコ中にて、銀超微粒子分散液 Ag 1 T、500 g (Ag 35 wt % 含有) に、ジブチルアミノプロピルアミン (沸点 205℃: 広栄化学工業製) を 87.5 g (対 Ag 固形分に対して 50 wt %)、添加・混合し、80℃で1時間加熱攪拌した。攪拌終了後、減圧濃縮により、Ag 1 T 中に含まれるトルエンを脱溶媒した。

【0096】

この段階では、添加したジブチルアミノプロピルアミンならびにドデシルアミンが残余した青褐色のスラリー状であった。このスラリー状の混合物中に含まれる銀微粒子は 59 質量%であり、前述のアミン化合物が、総和で 41 質量%の比率で残っていた。

【0097】

(実施例 5)

乾燥粉末状の銀微粒子を含むトナー粒子を下記の手順で作製した。

【0098】

実施例 1 の条件で作製される、乾燥粉末状の銀微粒子 100 g 当たり、プリンター・トナー用のスチレン-アクリル樹脂 2.0 g を混合して、核粒子として、銀微粒子を含み、バインダー樹脂層をなすスチレン-アクリル樹脂中に該核粒子が含有されている、平均粒径 1  $\mu$ m のトナー粒子を形成した。なお、前記トナーのバインダー樹脂用途のスチレン-アクリル樹脂は、軟化点 135℃の樹脂である。

【0099】

電子写真方式の複写機を用いて、このトナー粒子を利用して、フィルム状のポリイミド基板表面に、所望の回路パターンを前記トナー像として、転写形成した。なお、かかる電子写真方式による描画では、感光ドラムを負の極性に帯電させ、描画される回路パターンに対応させ、この感光ドラム表面にネガまたはポジ型露光を施し、回路パターンに対応する静電潜像を形成している。その後、トナー粒子を静電潜像に対して、静電的に付着させ、現像して、トナー像とし、転写過程では、除帯電処理により、フィルム状のポリイミド基板の表面にトナー像を転写する方式を採用している。フィルム状のポリイミド基板の表面に、トナー粒子を転写した後、定着処理として、ローラー線圧 5 kgf/cm、温度 180℃の条件で加熱圧着を施した。また、転写・定着されたトナー像における平均トナー層厚は、30  $\mu$ m であった。

【0100】

バインダー樹脂層を介して、フィルム状のポリイミド基板表面に定着されているトナー像に対して、250℃、1時間、加熱処理を施すことにより、トナー粒子中に含まれる銀微粒子相互の焼成がなされ、銀導電体層が形成され、平均膜厚 30  $\mu$ m の導体回路パターンとなった。かかる銀の導電体層の体積固有抵抗率は、3.1  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  であった。

【0101】

(実施例 6)

乾燥粉末状の酸化銅微粒子を含むトナー粒子を下記の手順で作製した。

【0102】

実施例 3 の条件で作製される、乾燥粉末状の酸化銅微粒子 100 g 当たり、プリンター・トナー用のスチレン-アクリル樹脂 1.2 g を混合して、核粒子として、酸化銅微粒子を含み、バインダー樹脂層をなすスチレン-アクリル樹脂中に該核粒子が含有されている、平均粒径 1  $\mu$ m のトナー粒子を形成した。なお、前記トナーのバインダー樹脂用途のスチレン-アクリル樹脂は、軟化点 135℃の樹脂である。

【0103】

電子写真方式の複写機を用いて、このトナー粒子を利用して、フィルム状のポリイミド基板表面に、所望の回路パターンを前記トナー像として、転写形成した。なお、かかる電子写真方式による描画では、感光ドラムを負の極性に帯電させ、描画される回路パターンに対応させ、この感光ドラム表面にネガまたはポジ型露光を施し、回路パターンに対応する静電潜像を形成している。その後、トナー粒子を静電潜像に対して、静電的に付着させ

、現像して、トナー像とし、転写過程では、除帯電処理により、フィルム状のポリイミド基板の表面にトナー像を転写する方式を採用している。フィルム状のポリイミド基板の表面に、トナー粒子を転写した後、定着処理として、ローラー線圧  $5 \text{ kgf/cm}$ 、温度  $180^\circ\text{C}$  の条件で加熱圧着を施した。また、転写・定着されたトナー像における平均トナー層厚は、 $30 \mu\text{m}$ であった。

#### 【0104】

第一の処理として、バインダー樹脂層を介して、フィルム状のポリイミド基板表面に定着されているトナー像に対して、このポリイミド基板を、表面を上にして、図1に示す密閉された容器内配置される、温度  $300^\circ\text{C}$  に予熱されたホットプレート上の所定の位置に置き、密閉容器内にガス導入口5からグリセリン蒸気と窒素の混合気体（グリセリン蒸気：窒素混合比率＝20体積%：80体積%）を導入し、トナー粒子の塗着層表面から吹き付けつつ、還元能を有するグリセリン蒸気を含む雰囲気（グリセリン蒸気分圧： $200 \text{ hPa}$ ）下で、 $300^\circ\text{C}$ 、5分間の加熱処理を施した。該還元性雰囲気下での加熱処理（第一の処理）により、トナー粒子中に含有される、酸化銅微粒子の表面酸化膜は還元され、銅微粒子に復する。このグリセリン蒸気／窒素ガスの混合気体は、 $300^\circ\text{C}$  に加熱したグリセリンの平衡蒸気圧の蒸気を、窒素キャリアガスにより、前記の組成に希釈した上で供給している。

#### 【0105】

次いで、温度  $300^\circ\text{C}$  に加熱したまま、10秒間、乾燥空気（酸素分子：窒素分子混合比率＝20体積%：80体積%）を表面から吹き付け、金属表面の酸化処理を行い、また、乾燥空気に代えて、前記グリセリン蒸気／窒素ガスの混合気体を表面から吹き付け、この還元能を有するグリセリン蒸気を含む雰囲気下で、2分50秒間保持して、再還元処理を施す、酸化・再還元処理サイクルを、計5回繰り返す、第二の処理を施した。前記第一の処理と第二の処理とを連続して実施した後、グリセリン蒸気／窒素ガスの混合気体を表面から吹き付けつつ、室温まで放置、冷却した。また、前記乾燥空気は、予め水分を除去したものである。

#### 【0106】

以上の一連の処理に伴い、酸化銅微粒子の還元による銅微粒子への再生と、銅微粒子相互の焼成がなされ、銅導電体層が形成され、平均膜厚  $25 \mu\text{m}$  の導体回路パターンとなった。かかる銅の導電体層の体積固有抵抗率は、 $4.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

#### 【0107】

##### （実施例7）

乾燥粉末状の酸化銅微粒子と、銅粉末とを含むトナー粒子を下記の手順で作製した。

#### 【0108】

実施例3の条件で作製される、乾燥粉末状の酸化銅微粒子  $30 \text{ g}$  および三井金属製アトマイズ銅粉 1100Y（平均粒子径  $0.9 \mu\text{m}$ ）  $70 \text{ g}$  との混合粉体に、プリンター・トナー用のスチレン-アクリル樹脂  $1.6 \text{ g}$  を混合して、バインダー樹脂層をなすスチレン-アクリル樹脂中に、銅粉末と酸化銅微粒子とが核粒子として含有されている、平均粒径  $6 \mu\text{m}$  のトナー粒子を形成した。なお、前記トナーのバインダー樹脂用途のスチレン-アクリル樹脂は、軟化点  $135^\circ\text{C}$  である。

#### 【0109】

電子写真方式の複写機を用いて、このトナー粒子を利用して、フィルム状のポリイミド基板表面に、所望の回路パターンを前記トナー像として、転写形成した。なお、かかる電子写真方式による描画では、感光ドラムを負の極性に帯電させ、描画される回路パターンに対応させ、この感光ドラム表面にネガまたはポジ型露光を施し、回路パターンに対応する静電潜像を形成している。その後、トナー粒子を静電潜像に対して、静電的に付着させ、現像して、トナー像とし、転写過程では、除帯電処理により、フィルム状のポリイミド基板の表面にトナー像を転写する方式を採用している。フィルム状のポリイミド基板の表面に、トナー粒子を転写した後、定着処理として、ローラー線圧  $5 \text{ kgf/cm}$ 、温度  $180^\circ\text{C}$  の条件で加熱圧着を施した。また、転写・定着されたトナー像における平均ト

ナー層層厚は、 $50\text{ }\mu\text{m}$ であった。

#### 【0110】

第一の処理として、バインダー樹脂層を介して、フィルム状のポリイミド基板表面に定着されているトナー像に対して、このポリイミド基板を、表面を上にして、図1に示す密閉された容器内配置される、温度 $300^{\circ}\text{C}$ に予熱されたホットプレート上の所定の位置に置き、密閉容器内にガス導入口5からグリセリン蒸気と窒素の混合気体（グリセリン蒸気：窒素混合比率＝20体積％：80体積％）を導入し、トナー粒子の塗着層表面から吹き付けつつ、還元能を有するグリセリン蒸気を含む雰囲気（グリセリン蒸気分圧： $200\text{ hPa}$ ）下で、 $300^{\circ}\text{C}$ 、5分間の加熱処理を施した。該還元性雰囲気下での加熱処理（第一の処理）により、トナー粒子中に含有される、酸化銅微粒子の表面酸化膜は還元され、銅微粒子に復する。このグリセリン蒸気／窒素ガスの混合気体は、 $300^{\circ}\text{C}$ に加熱したグリセリンの平衡蒸気圧の蒸気を、窒素キャリアガスにより、前記の組成に希釈した上で供給している。

#### 【0111】

次いで、温度 $300^{\circ}\text{C}$ に加熱したまま、10秒間、乾燥空気（酸素分子：窒素分子混合比率＝20体積％：80体積％）を表面から吹き付け、金属表面の酸化処理を行い、また、乾燥空気に代えて、前記グリセリン蒸気／窒素ガスの混合気体を表面から吹き付け、この還元能を有するグリセリン蒸気を含む雰囲気下で、2分50秒間保持して、再還元処理を施す、酸化・再還元処理サイクルを、計5回繰り返す、第二の処理を施した。前記第一の処理と第二の処理とを連続して実施した後、グリセリン蒸気／窒素ガスの混合気体を表面から吹き付けつつ、室温まで放置、冷却した。また、前記乾燥空気は、予め水分を除去したものである。

#### 【0112】

以上の一連の処理に伴い、酸化銅微粒子の還元による銅微粒子への再生と、配合されている銅粉末、ならびに銅微粒子相互の焼成がなされ、全体として、銅粉末と銅微粒子の一体化がなされた銅導電体層が形成され、平均膜厚 $50\text{ }\mu\text{m}$ の導体回路パターンとなった。かかる銅の導電体層の体積固有抵抗率は、 $9.7\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

#### 【0113】

（実施例8）

電子写真方式の複写機を用いて、実施例1の条件で作製される、平均粒子径 $3\text{ nm}$ の乾燥粉末状銀微粒子をそのままトナー粒子として利用して、フィルム状のポリイミド基板表面に、所望の回路パターンを前記トナー像として、転写形成した。なお、かかる電子写真方式による描画では、感光ドラムを負の極性に帯電させ、描画される回路パターンに対応させ、この感光ドラム表面にネガまたはポジ型露光を施し、回路パターンに対応する静電潜像を形成している。その後、トナー粒子を静電潜像に対して、静電的に付着させ、現像して、トナー像とし、転写過程では、除帯電処理により、フィルム状のポリイミド基板の表面にトナー像を転写する方式を採用している。フィルム状のポリイミド基板の表面に、トナー粒子を転写した後、定着処理として、ローラー線圧 $5\text{ kgf/cm}$ 、温度 $180^{\circ}\text{C}$ の条件で加熱圧着を施した。また、転写・定着されたトナー像における平均トナー層層厚は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ であった。

#### 【0114】

フィルム状のポリイミド基板表面に定着されているトナー像に対して、 $250^{\circ}\text{C}$ 、1時間、加熱処理を施すことにより、定着トナー層中に含まれる銀微粒子相互の焼成がなされ、銀導電体層が形成され、平均膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ の導体回路パターンとなった。かかる銀の導電体層の体積固有抵抗率は、 $3.7\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

#### 【0115】

（実施例9）

電子写真方式の複写機を用いて、実施例3の条件で作製される、平均粒子径 $5\text{ nm}$ の乾燥粉末状酸化銅微粒子をそのままトナー粒子として利用して、フィルム状のポリイミド基板表面に、所望の回路パターンを前記トナー像として、転写形成した。なお、かかる電子

写真方式による描画では、感光ドラムを負の極性に帯電させ、描画される回路パターンに対応させ、この感光ドラム表面にネガまたはポジ型露光を施し、回路パターンに対応する静電潜像を形成している。その後、トナー粒子を静電潜像に対して、静電的に付着させ、現像して、トナー像とし、転写過程では、除帯電処理により、フィルム状のポリイミド基板の表面にトナー像を転写する方式を採用している。フィルム状のポリイミド基板の表面に、トナー粒子を転写した後、定着処理として、ローラー線圧  $5 \text{ kgf/cm}$ 、温度  $180^\circ\text{C}$  の条件で加熱圧着を施した。また、転写・定着されたトナー像における平均トナー層厚は、 $10 \mu\text{m}$ であった。

#### 【0116】

第一の処理として、フィルム状のポリイミド基板表面に定着されている、乾燥粉末状酸化銅微粒子からなるトナー像に対して、このポリイミド基板を、表面を上にして、図1に示す密閉された容器内配置される、温度  $300^\circ\text{C}$  に予熱されたホットプレート上の所定の位置に置き、密閉容器内にガス導入口5からグリセリン蒸気と窒素の混合気体（グリセリン蒸気：窒素混合比率 =  $20 \text{ 体積}\% : 80 \text{ 体積}\%$ ）を導入し、塗着層表面から吹き付けつつ、還元能を有するグリセリン蒸気を含む雰囲気（グリセリン蒸気分圧： $200 \text{ hPa}$ ）下で、 $300^\circ\text{C}$ 、5分間の加熱処理を施した。該還元性雰囲気下での加熱処理（第一の処理）により、塗着層中に含有される、酸化銅微粒子の表面酸化膜は還元され、銅微粒子に復する。このグリセリン蒸気／窒素ガスの混合気体は、 $300^\circ\text{C}$  に加熱したグリセリンの平衡蒸気圧の蒸気を、窒素キャリアガスにより、前記の組成に希釈した上で供給している。

#### 【0117】

次いで、温度  $300^\circ\text{C}$  に加熱したまま、10秒間、乾燥空気（酸素分子：窒素分子混合比率 =  $20 \text{ 体積}\% : 80 \text{ 体積}\%$ ）を表面から吹き付け、金属表面の酸化処理を行い、また、乾燥空気に代えて、前記グリセリン蒸気／窒素ガスの混合気体を表面から吹き付け、この還元能を有するグリセリン蒸気を含む雰囲気下で、2分50秒間保持して、再還元処理を施す、酸化・再還元処理サイクルを、計5回繰り返す、第二の処理を施した。前記第一の処理と第二の処理とを連続して実施した後、グリセリン蒸気／窒素ガスの混合気体を表面から吹き付けつつ、室温まで放置、冷却した。また、前記乾燥空気は、予め水分を除去したものである。

#### 【0118】

以上の一連の処理に伴い、酸化銅微粒子の還元による銅微粒子への再生と、配合されている銅粉末、ならびに銅微粒子相互の焼成がなされ、全体として、銅粉末と銅微粒子の一体化がなされた銅導電体層が形成され、平均膜厚  $8 \mu\text{m}$  の導体回路パターンとなった。かかる銅の導電体層の体積固有抵抗率は、 $6.9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

#### 【0119】

##### （実施例10）

被覆層分子として、ミリスチン酸を利用している、乾燥粉末状の銀微粒子を含むトナー粒子を下記の手順で作製した。

#### 【0120】

実施例4の条件で作製される、乾燥粉末状の銀微粒子  $100 \text{ g}$  当たり、プリンター・トナー用のスチレン-アクリル樹脂  $10 \text{ g}$  を混合して、核粒子として、銀微粒子を含み、バインダー樹脂層をなすスチレン-アクリル樹脂中に該核粒子が含有されている、平均粒径  $1 \mu\text{m}$  のトナー粒子を形成した。なお、前記トナーのバインダー樹脂用途のスチレン-アクリル樹脂は、軟化点  $135^\circ\text{C}$  の樹脂である。

#### 【0121】

電子写真方式の複写機を用いて、このトナー粒子を利用して、フィルム状のポリイミド基板表面に、所望の回路パターンを前記トナー像として、転写形成した。なお、かかる電子写真方式による描画では、感光ドラムを負の極性に帯電させ、描画される回路パターンに対応させ、この感光ドラム表面にネガまたはポジ型露光を施し、回路パターンに対応する静電潜像を形成している。その後、トナー粒子を静電潜像に対して、静電的に付着させ

、現像して、トナー像とし、転写過程では、除帯電処理により、フィルム状のポリイミド基板の表面にトナー像を転写する方式を採用している。フィルム状のポリイミド基板の表面に、トナー粒子を転写した後、定着処理として、ローラー線圧  $5 \text{ kgf/cm}$ 、温度  $180^\circ\text{C}$  の条件で加熱圧着を施した。また、転写・定着されたトナー像における平均トナー層厚は、 $30 \mu\text{m}$  であった。

#### 【0122】

バインダー樹脂層を介して、フィルム状のポリイミド基板表面に定着されているトナー像に対して、 $250^\circ\text{C}$ 、1時間、加熱処理を施すことにより、トナー粒子中に含まれる銀微粒子相互の焼成がなされ、銀導電体層が形成され、平均膜厚  $30 \mu\text{m}$  の導体回路パターンとなった。かかる銀の導電体層の体積固有抵抗率は、 $5.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  であった。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0123】

本発明は、分散溶媒中に保存しなくとも、長期にわたり、凝集を起こすことなく、良好な分散状態の極めて微細な微粒子として利用可能な、乾燥粉末状の金属微粒子あるいは酸化金属微粒子を簡便に作製することを可能とする。作製される乾燥粉末状の金属微粒子あるいは酸化金属微粒子は、例えば、トナー用固体状のバインダー樹脂を利用して、トナー粒子に調製した上、電子写真方式の画像形成方法を利用して、所望の形状パターンの塗着層をフィルム状基板材料表面に作製し、その後、加熱処理を施し、含まれる金属微粒子、あるいは、酸化金属微粒子を還元処理して得られる金属微粒子を相互に焼結した焼結体型導電体層を作製することを可能とする。この乾式印刷法を利用する焼結体型導電体層の形成方法は、従来のペースト状の分散液を利用する湿式印刷法を利用する焼結体型導電体層の形成方法に加えて、より広範な分野において、金属微粒子を相互に焼結した焼結体型導電体層の利用を図る上で、有用な手段となる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0124】

【図1】本発明にかかる微細な焼結体銅系配線パターンの形成方法において、還元・焼結処理工程の実施に利用可能な還元性有機化合物による還元処理・焼結用装置の構成を模式的に示す図である。

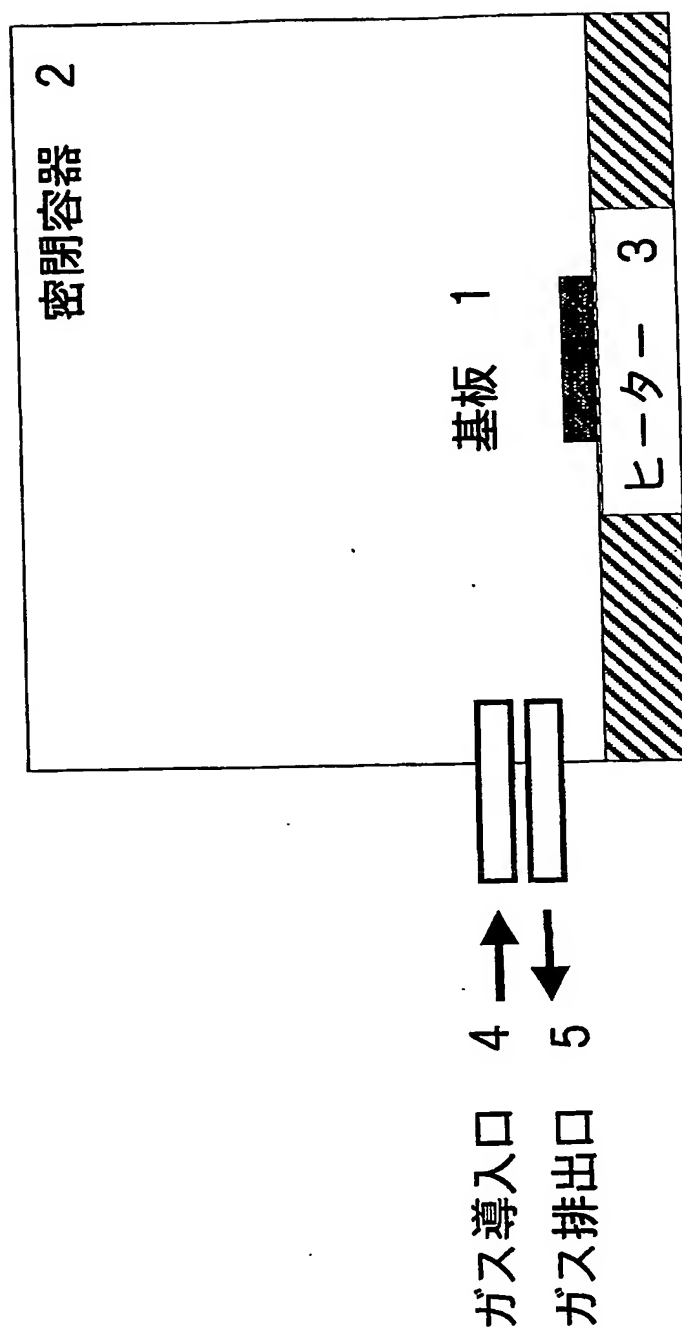
#### 【符号の説明】

#### 【0125】

- 1 基板
- 2 還元・焼結処置装置の密閉容器
- 3 還元・焼結処理時の加熱用ヒーター
- 4 ガス導入口
- 5 ガス排出口

【書類名】 図面  
【図 1】

図 1 還元・焼結実験装置





## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 分散溶媒中に保存しなくとも、長期にわたり、凝集を起こすことなく、良好な分散状態の極めて微細な微粒子として利用可能な、乾燥粉末状の金属微粒子あるいは酸化金属微粒子を簡便に作製する方法の提供。

【解決手段】 金属に対して配位的な結合が可能な酸素、窒素、イオウ原子を有する官能基を末端に有する被覆剤分子で表面を被覆した上で、有機溶媒中に安定に分散している金属微粒子あるいは、表面酸化被膜層を有する酸化金属微粒子の分散液を利用し、分散溶媒の留去ならびに、該微粒子の表面を被覆する被覆剤分子層を損なわない範囲で、余剰な被覆剤分子を極性溶媒により洗浄、除去し、最終的に洗浄に用いた極性溶媒を蒸散させて、乾燥することで、乾燥粉末状の金属微粒子あるいは酸化金属微粒子とする。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書  
【整理番号】 P031225H  
【提出日】 平成15年10月30日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003-359326  
【補正をする者】  
【識別番号】 000233860  
【氏名又は名称】 ハリマ化成株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100123788  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 宮崎 昭夫  
【電話番号】 03-3585-1882  
【手続補正1】  
【補正対象書類名】 特許願  
【補正対象項目名】 発明者  
【補正方法】 変更  
【補正の内容】  
【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハリマ化成株式会社 筑波研究所内  
【氏名】 伊東 大輔  
【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハリマ化成株式会社 筑波研究所内  
【氏名】 上田 雅行  
【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハリマ化成株式会社 筑波研究所内  
【氏名】 畑 憲明  
【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハリマ化成株式会社 筑波研究所内  
【氏名】 松葉 頼重  
【その他】 代理人の手違いにより発明者「伊東 大輔」を「伊藤 大輔」と誤記してしまいましたので訂正いたします。

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-359326
受付番号	50301801222
書類名	手続補正書
担当官	鈴木 夏生 6890
作成日	平成 15 年 11 月 5 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

## 【補正をする者】

## 【識別番号】

000233860

## 【住所又は居所】

兵庫県加古川市野口町水足 671 番地の 4

## 【氏名又は名称】

ハリマ化成株式会社

## 【代理人】

申請人

## 【識別番号】

100123788

## 【住所又は居所】

東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 20 号 第 16 興和ビル 8 階 わかば国際特許事務所

## 【氏名又は名称】

宮崎 昭夫

特願 2 0 0 3 - 3 5 9 3 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 3 3 8 6 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1 番地の 4

氏 名

ハリマ化成株式会社